OSTWALD'S KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN.

Nr. 21.



ÜBER DIE

WANDERUNGEN DER IONEN

WÄHREND DER ELEKTROLYSE.

ABHANDLUNGEN

VON

W. HITTORF.

(1853—1859.)

ERSTE HÄLFTE.

…M ENGELMANN IN LEIPZIG

Ankündigung.

Die Klassiker der exakten Wissenschaften umfassen ihrem Namen gemäss die rationellen Naturwissenschaften, von der Mathematik bis zur Physiologie und enthalten Abhandlungen aus den Gebieten der Mathematik, Astronomie, Physik, Chemie (einschliesslich Krystallkunde) und Physiologie

» 5. C. F. Gauss, Flächentheorie. (1827.) Deutsch herausg. v. A. Wangerin. (62 S.) 80 𝒮𝒻.

» 6. E. H. Weber, Über die Anwendung der Wellenlehre auf die Lehre vom Kreislaufe des Blutes etc. (1850.) Herausg. v. M. v. Frey. Mit 1 Taf. (46 S.) ℳ 1.—.

» 7. F. W. Bessel. Länge d. einfachen Secundenpendels. Herausg. von H. Bruns. Mit 2 Taf. (171 S.) ℳ 3.—.

» 8. A. Avogadro u. Ampère, Abhandlungen zur Molekulartheorie. (1811 u. 1814.) Mit 3 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (50 S.) ℳ 1.20.

» 9. H. Hess, Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausg. v. W. Ostwald. (102 S.) ℳ 1.60.

» 10. F. Neumann, D. mathem. Gesetze d. inducirten elektrischen Ströme. (1845.) Herausg. v. C. Neumann. (96 S.) ℳ 1.50.

» 11. Galileo Galilei, Unterredungen u. mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige etc. (1638.) 1. Tag mit 13 u. 2. Tag mit 26 Fig. im Text. Aus d. Italien. übers. u. herausg. v. A. v. Oettingen. (142 S.) ℳ 3.—.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

Ueber die

WANDERUNGEN DER IONEN

WÄHREND DER ELEKTROLYSE.

Abhandlungen

von

W. HITTORF.

(1853—1859.)

Erster Theil.

Mit einer Tafel.

Herausgegeben

von

W. Ostwald.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1891.

Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse.

Von

W. Hittorf

in Münster.

Erste Mittheilung. (*Pogg.* Ann. 89. 1853.)

[**177**] Die Deutung, welche wir gegenwärtig dem Processe der Elektrolyse geben, stellte zuerst in ihren allgemeinen Zügen *Grotthuss* im Jahre 1805 auf. Darnach stammen die beiden Ionen, die gleichzeitig frei werden, nicht von demselben Atome des Elektrolyten ab, sondern gehören verschiedenen an, denen nämlich, die sich gerade in unmittelbarer Berührung mit den Elektroden befinden. Die Bestandtheile, aus deren Verbindung sie treten, vereinigen sich sogleich mit den entgegengesetzten der zunächst liegenden Atome; dieser Vorgang findet zwischen den entgegengesetzten Bestandtheilen sämmtlicher neben einander liegender Atome, soviel ihrer innerhalb der Elektroden sind, statt und hält sie alle gebunden.

»Ich folgere hieraus, bemerkt *Grotthuss*,*) dass, wenn es möglich wäre, im Wasser (allein ohne Einschaltung metallischer Leiter) einen galvanischen Strom hervorzubringen, der eine Zirkellinie bildete, alle Theilchen Wasser, die in diesem Zirkel liegen, zerlegt und augenblicklich wieder zusammengesetzt werden würden; woraus sich dann weiter ergiebt, dass dieses Wasser, obgleich es die galvanische Zersetzung in allen seinen Theilen wirklich erleidet, doch immer nur Wasser bleiben würde.«

*) Phys. chem. Forsch. S. 123.

Diese Auffassung der Elektrolyse war zu natürlich, um nicht die andern mehr oder weniger erzwungenen Hypothesen, welche die austretenden Ionen aus denselben Atomen [**178**] des Elektrolyten entspringen liessen, zu verdrängen. Sie erklärte ohne weitere Annahme die zahlreichen Versuche, welche *H. Davy**) kurze Zeit nachher über die Hinüberführung der Bestandtheile zu den Elektroden veröffentlichte. Das späte Auftreten der Ionen eines Elektrolyten, der sich nicht in unmittelbarer Berührung mit den Polen befindet, ihr gänzliches Ausbleiben, wenn sie eine Flüssigkeit, mit deren Bestandtheilen sie unlösliche Verbindungen eingehen, von den Elektroden trennt, waren vortreffliche Belege, welche *Davy* der Theorie lieferte.

Trotz der klaren Vorstellung, die *Grotthuss* bis hierhin von der Elektrolyse sich gebildet, die namentlich aus der Bemerkung, welche ich oben mit seinen eigenen Worten wiedergegeben, hervorgeht (die Prämisse der Folgerung realisiren wir bekanntlich heutigen Tages leicht durch einen Inductionsstrom), verfiel er in der weitern Ergründung der Erscheinung in einen wesentlichen Irrthum. Er dachte sich nämlich dieselbe dadurch bedingt, dass die Metalle, zwischen denen der Elektrolyt eingeschaltet, die Sitze zweier Kräfte seien, welche entgegengesetzt auf die beiden Bestandtheile jedes Atoms wirkend, den einen abstossen, den andern anziehen und sich umgekehrt dem Quadrate der Entfernung verändern. Dieser Ansicht huldigten lange mehr oder weniger sämmtliche Physiker, die unserm Gegenstande ihre Aufmerksamkeit schenkten; ihr entsprach die Benennung der Pole, die man den eingetauchten Metallen gab. *Grotthuss* war jedoch auch hier den übrigen darin voraus, dass er bereits (freilich im Widerspruche mit seiner Hypothese) die auf jedes Theilchen des Elektrolyten wirkenden Kräfte überall gleichstark im Bogen hinstellte, eine Annahme, die bekanntlich für die einfachsten Bedingungen des Versuches richtig ist.

Erst *Faraday* drang tiefer in den Vorgang ein. In ganz entgegengesetzter Weise fasste er die Bedingungen desselben auf und ward dadurch zu der grossen Entdeckung der festen elektrolytischen Wirkung des Stromes geführt, [**179**] die gegenwärtig das Fundament aller weiteren Untersuchungen über die Elektrolyse bildet. Er brachte durch diese Umgestaltung die Theorie in Einklang mit dem *Ohm*'schen Gesetze, ohne dasselbe zu kennen.

*) *Gilb.* Ann. Bd. 28, S. 26.

»Ich denke mir, sagt er im § 524 seiner Experimental-Untersuchungen,*) die Effecte als entsprungen aus inneren, der in Zersetzung begriffenen Substanz angehörigen Kräften und nicht aus äusserlichen, wie sie betrachtet werden könnten, wenn sie unmittelbar von den Polen abhingen. Ich nehme an, die Wirkungen seien Folge einer durch den elektrischen Strom hervorgebrachten Abänderung der chemischen Verwandtschaft der in und neben der Bahn des Stromes liegenden Theilchen, durch welche diese das Vermögen erlangen, in einer Richtung stärker als in der andern zu wirken, demgemäss durch eine Reihe folgweiser Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen in entgegengesetzter Richtung fortgeführt und endlich an den in Richtung des Stromes liegenden Grenzen des in Zersetzung begriffenen Körpers ausgetrieben oder ausgeschlossen werden und dieses in grösserer oder geringerer Menge, je nachdem der Strom mehr oder weniger stark ist. Ich glaube daher, es würde philosophischer sein und die Thatsachen unmittelbarer bezeichnen, von dem zersetzt werdenden Körper in Bezug auf den durch ihn gehenden Strom zu sprechen, als in Bezug auf die mit ihm in Berührung stehenden sogenannten Pole, und demgemäss zu sagen, dass während der Zersetzung Sauerstoff, Chlor, Jod etc. zu dem negativen Ende, Wasserstoff, Metalle u. s. w. zu dem positiven Ende der zersetzt werdenden Substanz übergeführt werden.«

»Die Pole, heisst es weiter im § 556,**) sind bloss die Oberflächen oder Thüren, durch welche die Elektricität zu der zersetzt werdenden Substanz ein- oder anstritt. Sie begrenzen die Ausdehnung jener Substanz in dem Laufe des elektrischen Stromes, sind die Enden derselben in dieser [**180**] Richtung, und deshalb gehen die Elemente bis dahin und nicht weiter.«

Faraday erklärt hierdurch zuerst mit Bestimmtheit die chemische Zersetzung als die Leitung des elektrischen Stromes durch den Elektrolyten. Er bewies für dieselbe die wichtige Beziehung:***)

»Die Summe der chemischen Zersetzung ist constant für jeden Querschnitt eines zersetzt werdenden Leiters von gleichförmiger Beschaffenheit, welche Entfernung auch die Pole von einander oder von dem Querschnitte haben mögen, vorausgesetzt

*) *Pogg.* Ann. Bd. 32, S. 435.
**) Ebend. Bd. 32, S. 450.
***) Ebend. Bd. 32, S. 426.

nur, dass der elektrische Strom in constanter Quantität erhalten werde.«

In diesen Sätzen wird noch heute unsere Vorstellung von dem Processe der elektrischen Zersetzung zusammengefasst. *Faraday* glaubte in einer spätern Abhandlung,*) dass sie einer Modification bedürfen würden. Zu dieser Aeusserung bestimmte ihn vorzugsweise die chemische Theorie der galvanischen Kette, die er so eifrig zu vertheidigen sich bemühte, sowie der Umstand, dass Elektrolyte häufig schwache Ströme leiten, ohne dass eine Zersetzung wahrnehmbar wird. Beide Punkte sind jedoch seitdem hinreichend von der Wissenschaft erledigt, ohne den aufgestellten Sätzen irgend zu nahe zu treten. Im Gegentheil hat jede genauere Untersuchung für dieselben nur neue Bestätigungen geliefert.

Wir veranschaulichen uns den Vorgang gewöhnlich, indem wir eine lineare Reihe neben einander befindlicher Atome, wie Fig. 1 Taf. I angiebt, darstellen. Der Zeichnung liegt die Annahme zu Grunde, dass die Entfernung zwischen den benachbarten Atomen des Elektrolyten grösser als diejenige ist, in welcher die chemisch verbundenen Ionen jedes Atoms von einander abstehen. Diese Annahme ist gewiss für die Fälle gestattet, welche uns später allein beschäftigen, in denen der Elektrolyt durch ein Lösungsmittel den flüssigen Aggregatzustand erhält.

[**181**] Die erste Wirkung des Stromes wird darin bestehen,**) die Theilchen des zersetzt werdenden Körpers in eine solche Lage zu bringen, dass das Kation jedes Atoms der Kathode, das Anion der Anode zugewandt ist. Alsdann entfernen sich die beiden Ionen von einander, bewegen sich in entgegengesetzter Richtung und kommen so mit den ebenfalls wandernden benachbarten zusammen (Fig. 1 *b* Taf. I). Hierdurch sind sie aber in eine Lage gelangt, wo jedes Anion nach der Kathode, jedes Kation nach der Anode gerichtet ist. Es muss daher wieder eine Drehung jedes Atoms erfolgen, die entgegengesetzte Stellung eintreten, wenn ununterbrochen an derselben Elektrode derselbe Bestandtheil frei werden soll (Fig. 1 *c*, Taf. I).

Es würde gewiss von grosser Wichtigkeit sein, wenn wir diese Bewegungen, welcher die kleinsten Theilchen eines Elektrolyten während des Durchganges des Stromes unterworfen

*) *Pogg.* Ann. Bd. 35, S. 259.
**) Vergl. *Faraday* §. 1705 *Pogg.* Ann. Ergänzungsbd. I, S. 263.

sind, genauer, als in den allgemeinsten Umrissen darstellen könnten. Sie werden nicht allein über das Wesen der Elektricität, sondern auch über die chemische Constitution der Körper Licht verbreiten.

Es scheint möglich, durch den Versuch die relativen Wege, welche die beiden Ionen während der Elektrolyse zurücklegen, in vielen Fällen zu bestimmen. Da uns im Folgenden dieser Punkt allein beschäftigen wird, so wollen wir ihn in der Zeichnung ebenfalls allein hervortreten lassen. Zu dem Ende wählen wir die Darstellungsart, die *Berzelius* in seinen Werken giebt, in welcher die beiden Ionen unter einander sich befinden und in horizontaler Richtung an einander verschieben (Fig. 2, Taf. I.). Gesetzt der Elektrolyt sei durch ein indifferentes, den Strom nicht leitendes Lösungsmittel in den flüssigen Zustand gebracht. Vermögen wir die Flüssigkeit an irgend einer bestimmten Stelle zu spalten, so werden wir nach der Elektrolyse in jedem Theile die Ionen in einem andern Verhältnisse finden, wie vor derselben. Dieses Verhältniss wird durch die [**182**] Wege bedingt, die jedes Ion während des Durchganges des Stromes zurücklegt.

Machen wir z. B. die Annahme, welche in den älteren Darstellungen stillschweigend vorausgesetzt wurde, dass die Wege einander gleich seien, demnach die beiden wandernden Ionen sich in der Mitte ihrer ursprünglichen Entfernung begegnen, so lehrt ein Blick auf die Fig. 2 Taf. I, dass nach der Elektrolyse der Theil der Flüssigkeit, der an die Anode grenzt, ein halbes Aequivalent des Kations weniger enthalten wird, wie vor derselben. Für den andern Theil, der mit der Kathode in Berührung stand, gilt natürlich das Umgekehrte. Unter Aequivalent ist die Menge des frei gewordenen Bestandtheils verstanden.

Legen die beiden Ionen nicht gleiche Wege zurück, begegnen sie sich nicht in der Mitte, so wird die Seite der Flüssigkeit, auf der das schneller sich bewegende Ion auftritt, um mehr als ein halbes Aequivalent desselben vermehrt, und um weniger als um ein halbes Aequivalent des andern vermindert worden sein. Die Fig. 3 Taf. I zeigt dies für die Annahme, dass das Anion $\frac{1}{3}$, das Kation $\frac{2}{3}$ des Weges zurücklegt. Die Seite der Flüssigkeit an der Anode enthält nach der Zersetzung $\frac{1}{3}$ Aequivalent des Anions mehr, $\frac{2}{3}$ Aequivalent des Kations weniger, als vor derselben. Die andere Seite zeigt das umgekehrte Verhältniss.

Es gilt offenbar dieses Resultat allgemein. Legt das eine

Ion $\frac{1}{n}$ des Weges zurück, das andere $\frac{n-1}{n}$, so wird die Seite der Flüssigkeit, in welcher ersteres auftritt, $\frac{1}{n}$ Aequivalent desselben mehr, $\frac{n-1}{n}$ Aequivalent des andern Ions weniger enthalten. Die entgegengesetzte Beziehung wird für die andere Seite des Elektrolyten gelten.

Die ersten Versuche, die Ueberführung der Ionen quantitativ zu bestimmen, wurden von *Faraday**) angestellt. Er behandelte jedoch den Gegenstand nur nebenbei, und [**183**] beschränkte sich auf zwei Elektrolyte, verdünnte Schwefelsäure und eine Lösung von schwefelsaurem Natron. Je zwei Gefässe wurden mit bestimmten Mengen dieser Flüssigkeiten gefüllt und durch Asbest in Verbindung gesetzt. Darauf wurden sie in denselben Strom eingeschaltet, und nachdem die Zersetzung eine Zeitlang gedauert, der Asbest ausgehoben und der Inhalt der Analyse unterworfen. Es ist einleuchtend, dass diese Methode grosse Mängel besitzt und keine genauen Resultate erwarten lässt. Die Zahlen, welche *Faraday* aus zwei Versuchsreihen erhielt, zeigen dies hinreichend. Bei dem Natronsalze bestimmte er blos die Schwefelsäure, welche frei geworden, und setzte stillschweigend voraus, dass die Hälfte derselben übergeführt sei.

Die Herren *Daniell* und *A. Miller***) sahen sich bei ihren schönen Untersuchungen über die Elektrolyse der Salze veranlasst, der Ueberführung grössere Aufmerksamkeit zu widmen. Sie bewirkten die Scheidung der Flüssigkeit durch Einschaltung einer Membrane. Die beiden Zellen, in welche dadurch das Gefäss getrennt wurde, füllten sie mit genau bestimmten Mengen der wässerigen Lösung des Elektrolyten und untersuchten sie nach der galvanischen Zersetzung.

Die Resultate, welche sie erhielten, sind sehr auffallend. Als sie nämlich schwefelsaures Kupferoxyd oder schwefelsaures Zinkoxyd als Elektrolyte wählten, fanden sie nach der Zerlegung in der Zelle, in welcher die Kathode tauchte, genau dieselbe Menge Metall wieder, die sie ursprünglich hineingebracht. Die Menge des reducirten Metalles, vermehrt um die Quantität desselben, die noch in der Flüssigkeit gelöst war, betrug gerade

*) Experim. Untersuch. §. 525—530, *Pogg.* Ann. Bd. 32, S. 436.
**) *Pogg.* Ann. Bd. 64, S. 18.

so viel, als vor der Elektrolyse vorhanden war. Demnach würden die Metalle Kupfer oder Zink bei der Elektroyse gar nicht wandern; ihr Anion ($\dddot{S}$) legt allein die ganze Strecke zurück. Ein Ammoniumsalz (Salmiak) gab dasselbe Verhalten; das zusammengesetzte [**184**] Kation (NH^4) schliesst sich jenen beiden an. Ueberführungen des Kations erhielten sie bei den Salzen: schwefelsaures Kali, salpetersaurer Baryt, schwefelsaure Talkerde. Sie betrug für das Kalium $\frac{1}{3}$, für das Baryum $\frac{1}{6}$, für das Magnesium $\frac{1}{12}$ Aequivalent. Die Verfasser schliessen aus diesen Versuchen, dass bei der Elektrolyse diejenigen Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzen, oder deren Oxyde sehr löslich in Wasser sind, der Fortführung in der *Volta*'schen Kette von der Anode zur Kathode fähig sind, während diejenigen, welche keine so starke Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, ihren Ort behaupten. Bei sämmtlichen Anionen, sogar bei den schwachen, wie WO^4 und CO^3, fanden sie stets Ueberführungen.

In der Uebersetzung ihrer Abhandlung, welche sich in den Annalen von *Poggendorff* findet, werden die directen Zahlen aus den einzelnen Versuchen nicht vollständig mitgetheilt. Die Genauigkeit der Methode lässt sich daher nicht beurtheilen. Es scheint jedoch, dass dieselbe nicht befriedigte, da die Resultate nur in runden Zahlen angegeben werden. Auch findet sich ausdrücklich bemerkt, dass die Versuche nicht streng vergleichbar seien, und dass die angegebenen Zahlen nicht als absolute Bestimmungen der von jedem Metalle in der Kette gewanderten Mengen betrachtet werden könnten.

Die Einschaltung der Blase muss nothwendig zwei Uebelstände im Gefolge haben. Der kleinere wird darin bestehen, dass der Inhalt jeder Zelle nach der Elektrolyse sich nicht genau ausheben lässt, dass entweder etwas in dem Diaphragma zurückbleibt, oder aus der andern Zelle hinzukommt. Der grössere ist durch die räthselhafte Erscheinung bedingt, dass bei diesen Versuchen die Flüssigkeitsmasse in der negativen Zelle sich vermehrt, in der positiven vermindert. Sie wurde von *Daniell* häufig beobachtet, und ist in neuester Zeit von *Wiedemann**) genauer untersucht worden. Letzterer fasst sie als eine Fortbewegung [**185**] der gesammten Flüssigkeitsmasse von der Anode zur Kathode auf, und findet sie bei der Kupfervitriol- und Zinkvitriollösung stark ausgeprägt. Doppelt auffallend

*) *Pogg.* Ann. Bd. 87, S. 321.

erscheint es daher, dass *Daniell* und *Miller* die Menge des Kupfers in der negativen Zelle unverändert fanden, da doch durch diese Fortführung eine Vermehrung hätte eintreten müssen.

Als Beweis, dass die Scheidewand der Fortführung der Ionen kein Hinderniss in den Weg legt, berufen die Verfasser sich auf die den Elektrotypen wohlbekannte Erfahrung, wonach in einer Kupfervitriollösung, in welcher der negative Pol in den höheren, der positive in den niederen Schichten angebracht ist, die Flüssigkeit um erstern während der Elektrolyse ärmer an Kupfer und zuletzt erschöpft wird. Sie stellten selbst einen derartigen Versuch an, indem sie ein langes Rohr mit zwei aufrechten Schenkeln mit einer starken Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd füllten und durch zwei Kupferstreifen mit der Batterie verknüpften. Die Flüssigkeit in dem negativen Schenkel wurde merklich heller, die im positiven dagegen dunkler. Sie schliessen daraus, dass das am letztern Orte ausgeschiedene Oxysulphion ($\dddot{S}$) Kupfer von der Anode löste, dass dieses jedoch nicht vermochte zur Kathode zu wandern, um das dort gefällte Metall zu ersetzen.

Diese nämliche Beobachtung wird fast um dieselbe Zeit von mehreren Physikern berichtet und zu Erörterungen über den Vorgang bei der Elektrolyse benutzt. *Pouillet* *) beschreibt sie an einer Goldlösung, die in einer U-förmigen Röhre enthalten war. Nachdem der Strom eine genügende Zeit hindurchgeleitet, fand er die Lösung in dem negativen Schenkel fast ihres Goldes beraubt, die in dem positiven Schenkel dagegen noch mit ihrem ursprünglichen Goldgehalte versehen. Er folgert daraus, »dass bei der Zersetzung des Goldchlorids und somit aller Metallsalze der positive Pol ohne zersetzende Wirkung bleibe, dass alle chemische Macht im negativen Pole liege, [**186**] dass dieser das Gold aufnehme und das Chlor durch eine Reihe successiver Zersetzungen und Wiederherstellungen dem positiven Pol zur Entwicklung zusende.«

»Wenn beide Pole wirkten«, setzt er hinzu, »so würde das am negativen Pole ausgeschiedene Metall zweierlei Ursprunges sein; die eine Hälfte wäre daselbst direct gefällt, die andere käme vom positiven Pole her; beide Schenkel der Röhre würden dann während der ganzen Dauer des Processes in gleichem Grade ärmer an Gold werden müssen.«

---

*) *Pogg.* Ann. Bd. 65, S. 474.

Ausser den genannten Physikern bespricht *Smee**) unsern Fall.

Es ist sonderbar, wie dieser einfache Versuch so allgemein missverstanden worden ist. Die Verdünnung, welche die Lösung am negativen Pole erleidet, beweist keineswegs, dass das betreffende Metall während der Elektrolyse nicht wandert. Wir überzeugen uns davon sogleich, wenn wir einen Blick auf die Fig. 2 oder 3, Taf I zurückwerfen. Das Kation ist in obigem Falle im freien Zustande ein fester Körper, verlässt als solcher beim Ausscheiden durch den Strom das Lösungsmittel. Die Fig. 2 ist unter der Annahme entworfen, dass die Ionen gleiche Wege zurücklegen, und lehrt, dass die Seite an der Kathode um $\frac{1}{2}$ Aequivalent des Kations nach der Elektrolyse vermehrt ist. Da nun ein Aequivalent desselben fest geworden, so wird die Lösung um $\frac{1}{2}$ Aequivalent vermindert, d. i. um $\frac{1}{2}$ Aequivalent des Salzes verdünnt sein. Die Verdünnung muss also auch, wenn das Kation wandert, am negativen Pole eintreten; sie muss es offenbar unter allen Umständen, so lange nicht das Kation allein wandert, das Anion ruht. Erst in diesem und einzigen Falle wird an der Kathode die ursprüngliche Concentration bleiben.

Gerade diese Verdünnung, welche die Flüssigkeit um den negativen Pol in den Fällen erleidet, wo das Kation die Lösung verlässt, kann vortrefflich benutzt werden, um die Ueberführung quantitativ zu bestimmen. Ohne Einschaltung [**187**] von Asbest oder eines Diaphragmas wird leicht eine genaue Spaltung des Elektrolyten erreicht.

Die Fig. 4 Taf. I stellt den einfachen Apparat dar, den ich zu diesem Ende construirt habe, und der mir zu den Versuchen gedient, die unten mitgetheilt werden.

Ein Glascylinder, welcher die Lösung des Elektrolyten aufnimmt, besteht aus zwei Theilen, einem grössern *a* und einem kleinern *b*. Ersterer ist in ein Gefäss *c* eingekittet, das am besten aus Porcellan gewählt wird, und enthält die Anode *d*. Diese hat die Form einer runden durchlöcherten Platte und ist aus demselben Metalle angefertigt, dessen Salz der Elektrolyse unterliegt. Der Stift, der in ihrer Mitte befestigt, geht durch einen kleinen Kork in der Glasplatte, welche den Boden des Cylinders bildet und durch einen Schraubendeckel gehalten wird, hindurch und gestattet die Verbindung mit der galvanischen

*) *Pogg.* Ann. Bd. 65, S. 473.

Kette. Man lässt die Anode nicht auf dem Boden aufliegen, sondern stellt sie etwas höher, damit die concentrirtere Lösung, die sich auf ihrer Oberfläche während der Elektrolyse bildet, durch die Löcher nach unten abfliessen kann.

Der kleinere Theil des Cylinders *b* ist oben durch eine ähnliche durchbohrte und verkorkte Glasplatte geschlossen und enthält die Kathode *e*, die ebenfalls an einen Stift befestigt ist, der nach aussen hervorragt. Der Kathode musste eine andere Form als der Anode gegeben werden. Besteht sie nämlich auch aus einer horizontalen Platte, so kann sich das Metall, das der Strom an der untern Fläche absetzt, nicht halten. Es fällt herab und setzt die Flüssigkeit in Bewegung. Um dies zu verhindern, dient als Kathode ein Metallkegel, der mit seiner Spitze auf die Mitte einer horizontalen runden Glasplatte *f* aufgekittet ist. Die Glasplatte *f* ist viel kleiner als der Querschnitt des Cylinders und annähernd so gewählt, dass die Punkte ihres Randes gleich weit von der Basis wie von der Spitze des Kegels abstehen. Dadurch kommen die Punkte der Kegeloberfläche ziemlich in dieselbe Entfernung von der Anode, und das ausgeschiedene Metall lagert sich auf alle [**188**] annähernd gleich stark ab. Die Basis des Kegels stösst dicht gegen die Deckplatte. Die Höhe desselben ist so gewählt, dass die angekittete Glasplatte *f* ungefähr in die Mitte der Höhe des Cylinders fällt. Der Kegel nebst dem Stifte besteht am besten aus Platin oder Gold. In Ermangelung derselben kann man auch Silber nehmen, dessen ich mich ebenfalls bedienen musste.

Soll ein Versuch angestellt werden, so wird zuerst der untere eingekittete Theil des Cylinders sammt dem Gefässe *c* mit der Lösung des Elektrolyten gefüllt. Dasselbe geschieht mit dem obern Theile, in welchem die Kathode sich befindet, wobei Sorge zu tragen, dass keine Luftbläschen im Innern bleiben. Durch eine Glasplatte *g*, welche auf dem offenen Rande dieses Cylinders abgeschliffen ist, kann ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit abgeschnitten werden. Ist dieses geschehen, so wird der Cylinder umgekehrt und mit der Glasplatte in das Gefäss *c*, neben den Cylinder *a* gesetzt. Um es bequem zu bewerkstelligen, geht ein Silberdraht *h* durch vier Löcher der Platte, die an den Ecken angebracht, und bildet dadurch zwei Handhaben. Das Gefäss *c* hat gerade eine Grösse, welche dem Cylinder *a* und der Glasplatte *g* auf dem Boden nebeneinander Platz gestattet. Der Cylinder *a* ist ferner so eingekittet, dass der obere Rand desselben um die Dicke der Glasplatte über den Boden

hervorragt, dass er also mit der obern Seite derselben in die nämliche Ebene zu liegen kommt. Der kleinere gefüllte Cylinder lässt sich daher leicht von der Platte über den untern Cylinder schieben und bildet alsdann damit ein Ganzes. Sein Inhalt wird in dieser Stellung vom Luftdrucke getragen.

Die Lösung, welche der Cylinder einschliesst, erfährt während der Elektrolyse nur an den Elektroden eine Veränderung. Die Flüssigkeit um die Anode wird concentrirter und bleibt daher in dem untern Theile, die Flüssigkeit um die Kathode wird verdünnter und sammelt sich an der Decke an. Hat der Strom eine hinreichende Menge zerlegt, so schiebt man den obern Cylinder wieder auf die [189] Glasplatte zurück und hebt ihn damit heraus. Er wird von aussen von der anhängenden Flüssigkeit gereinigt, und der Inhalt sorgfältig in ein anderes Gefäss zur Analyse entleert. Wird nun der obere Cylinder mit der unveränderten Lösung gefüllt und diese Quantität ebenfalls analysirt, so erhält man neben der Menge des ausgeschiedenen Metalles die Data, aus denen sich die Ueberführung bestimmt.

Die Kathode ragt absichtlich nur bis zur Mitte des obern Cylinders, damit die Flüssigkeit an der Oeffnung unverändert bleibt, und die Mischung, welche beim Zurückschieben auf die Glasplatte an dieser Stelle mit der Flüssigkeit des Gefässes *c* eintritt, keinen Nachtheil bewirkt. Damit diese Flüssigkeit während der Elektrolyse sich nicht durch Verdunstung concentrire, ist die Vorrichtung in eine grosse mattgeschliffene Glasplatte *i* eingelassen und wird während des Versuches durch eine Glasglocke bedeckt. Die Fig. 5 Taf. I stellt einen Durchschnitt des vollständig zusammengestellten Apparates dar. Die Dimensionen, welche der meinige besitzt, sind folgende: Der innere Durchmesser des Cylinders misst 54 mm, die innere Höhe des untern Theils 70 mm, die innere Höhe des obern 25 mm. Die Wandstärke des Glases beträgt $4\frac{1}{2}$ mm, da dasselbe etwas dick genommen werden muss. Dadurch, dass die Kathode nur bis zur Mitte des obern Cylinders reicht, ist auch der Einfluss der Diffusion auf unsere Versuche vernichtet. Dieselbe wird während der verhältnissmässig kurzen Dauer der Elektrolyse nur zwischen den Schichten in dem obern Cylinder thätig sein und auf die Masse im untern ohne Wirkung bleiben; sie kann daher keine Fehler veranlassen.

Auch die Fortbewegung, die nach *Wiedemann* die Masse des Elektrolyten von der Anode zur Kathode erfährt, kann unsere Resultate nicht trüben, da sie unter den obigen Verhältnissen

nicht einzutreten vermag. Der einzige Fehler, welcher, so weit ich sehe, bei meiner Methode sich einstellt und nicht vermieden werden kann, rührt daher, dass das Metall, welches vom Strome ausgeschieden wird, [190] ein anderes Volumen hat, als das Salz, welches aus dem obern Theile weggeführt wird. Diese Aenderung des Volumens wird durch Zutritt oder Austritt von Flüssigkeit ersetzt. Die Zahlen, die wir für die Ueberführung finden, werden um den Gehalt dieser Flüssigkeitsmenge unrichtig sein. Unser Fehler ist jedoch sehr unbedeutend und lässt sich wenigstens annähernd berechnen. Wir werden sehen, dass er schon für sehr concentrirte Lösungen nicht die Grösse der unvermeidlichen Fehler der Analyse erreicht. Um so mehr wird dies für die verdünnteren Lösungen der Fall sein, da er, wie man unmittelbar erkennt, im Allgemeinen proportional der Verdünnung abnehmen muss.

Neben den Apparat wurde ein Voltameter in den Strom eingeschaltet. Ich wählte dazu die bequeme und genaue Vorrichtung, welche *Poggendorff* angegeben und Silbervoltameter genannt hat. Eine Silberschale, die als Kathode dient, enthält eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, in welche eine Silberplatte als Anode taucht. Da von letzterer während der Auflösung, die das austretende Anion ($\dddot{N}$) veranlasst[1], leicht Theilchen losgehen und, auf die Schale fallend, das Gewicht des reducirten Silbers vergrössern, so wurde sie mit einem Ueberzuge von Leinen versehen.

Das erste Salz, welches ich zerlegte, war schwefelsaures Kupferoxyd, mit welchem auch *Daniell* und *Miller* arbeiteten, und das durch die Anwendung in der Galvanoplastik ein besonderes Interesse besitzt. Es ist der bequemste Elektrolyt für unsere Versuche, da sich bekanntlich das Kupfer cohärent ausscheidet und deshalb enge an die Oberfläche des Silberkegels anschliesst.

1. Schwefelsaures Kupferoxyd.

Die Lösung, welche der Elektrolyse unterworfen wurde, war durch Verdünnung einer concentrirten auf ungefähr das doppelte Volumen hergestellt. Sie besass bei der Temperatur 4,9° C. das spec. Gewicht 1,1036 und enthielt auf 1 Theil $\dddot{S}\dot{C}u$ [191] 9,56 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\dddot{S}\dot{C}u + 5\dot{H}$) 5,75 Th. Wasser.

Versuch A.

Die Elektrolyse wurde bei der Temperatur 4,7° C. vorgenommen und durch einen kleinen *Grove*'schen Becher bewirkt.

Der Strom dauerte 4 Stunden und reducirte im Voltameter 1,008 g Ag, daher in der Minute 0,0042 g Ag.

Diese Silbermenge ist äquivalent 0,2955 g Cu

Um den Silberkegel fanden sich aber 0,2975 g Cu.

Der Ueberschuss von 0,002 g rührt ohne Zweifel von einer Oxydation des Kupfers her; wir legen bei der Berechnung stets die Zahl zu Grunde, welche aus den Angaben des Silbervoltameters abgeleitet ist.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse:	2,8543 g Ċu
nach » »	2,5897 g Ċu
Demnach wurde sie verdünnt um:	0,2646 Ċu oder 0,2112 Cu.

Das Ċu war auf gewöhnliche Weise aus der kochenden Lösung durch Kali gefällt worden.

Die Menge des übergeführten Kupfers beträgt demnach:

0,2955
— 0,2112
0,0843 g d. i. $\frac{843}{2955}$ = 28,5 Proc. des Aequivalentes.

Unser Versuch ergiebt ein ganz anderes Resultat, als die Herren *Daniell* und *Miller* erhielten. Nach ihren Angaben hätte die Lösung im oberen Cylinder 0,2955 g Cu während der Elektrolyse verlieren müssen.

Wir werden zunächst fragen, ob die Ueberführung für jede Stromstärke constant bleibt. Es wurde, um hierauf eine Antwort zu erhalten, die obige Lösung einem schwächeren und stärkeren Strome unterworfen.

Versuch B.

[192] Der Strom eines *Grove*'schen Bechers wurde durch Einschaltung eines langen dünnen Neusilberdrahtes so geschwächt, dass er bei der Temperatur 5,3° C. in 18 Stunden 4 Minuten 1,2273 g Ag oder in der Minute 0,00113 g Ag reducirte.

Die Silbermenge entspricht 0,3597 g Cu

Um den Silberkegel fanden sich 0,3587 g Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:
vor der Elektrolyse 2,8543 g Ċu
nach » » 2,535 g Ċu

Demnach wurde sie
verdünnt um: 0,3193 g Ċu oder 0,2549 g Cu.

Die Menge des übergeführten Kupfers beträgt daher:
0,3597
— 0,2549
0,1048 g oder $\frac{1048}{3597}$ = 29,1 Proc. des Aequiv.

Versuch C.

Der Strom dreier *Grove*'schen Becher reducirte bei der Temperatur 6,5° C. in 2 Stunden 1,1503 g oder in der Minute 0,00958 g Ag.

Die Silbermenge entspricht 0,3372 g Cu
Um den Silberkegel fanden sich 0,3374 g Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:
vor der Elektrolyse 2,8543 g Ċu
nach » » 2,5541 g Ċu
Demnach verlor sie: 0,3002 g Ċu oder 0,2396 g Cu.

Die Menge des übergeführten Kupfers beträgt also
0,3372
— 0,2396
0,0976 g oder $\frac{976}{3372}$ = 28,9 Proc. des Aequiv.

[**193**] Stellen wir die Ergebnisse der drei Versuche zusammen:

Stromstärke.	Ueberführung.
113	29,1
420	28,5
958	28,9 Proc.
Mittel	28,8 Proc.

so unterliegt keinem Zweifel, dass die Ueberführung von der Intensität des Stromes unabhängig ist. Ich habe es stets vermieden, sehr starke Ströme zu benutzen, da die Temperaturerhöhung, welche sie in der Lösung bewirken, störend wird. Der unmittelbare Einfluss derselben auf unsere Zahlen ist zwar leicht zu verhüten, indem man die elektrolysirte Lösung nach der Unterbrechung des Stromes nicht sogleich zur Analyse

aushebt, sondern sie erst auf die Temperatur der Umgebung zurückkommen lässt. Nicht so gut kann man dagegen eine indirecte Störung der Temperaturerhöhung umgehen. Sie besteht darin, dass eine Menge kleiner Luftbläschen, die gewöhnlich die Oberfläche der Glasplatte unter der Kathode bedecken und sich nicht entfernen lassen, ausgeschieden werden. Dass diese Bläschen nicht Wasserstoffgas sind, lehrt schon der Ort, wo sie auftreten. Sollen starke Ströme benutzt werden, so ist es zweckmässig, die Lösung, ehe der Apparat damit gefüllt wird, möglichst von der absorbirten Luft zu befreien, was am bequemsten unter der Luftpumpe erreicht wird.

Die zweite Frage, die wir aufwerfen müssen, betrifft den Einfluss der Concentration auf die Ueberführung. Es wurden 6 Lösungen von Kupfervitriol sehr verschiedener Concentration der Elektrolyse unterworfen.

Lösung I.

Eine concentrirte Lösung wurde nur so weit verdünnt, dass eine Ausscheidung des Salzes an der Anode nicht zu befürchten war.

Sie hatte alsdann bei der Temperatur 4,5° C. das specifische [194] Gewicht 1,1521 und enthielt auf 1 Th. $\dddot{S}\dot{C}u$ 6,35 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\dddot{S}\dot{C}u + 5\dot{H}$) 3,69 Th. Wasser.

Der Strom eines *Grove*'schen Bechers reducirte bei der Temperatur 5,5° C. in 4 Stunden 1,0783 g Ag. Dies entspricht 0,3161 g Cu.

Um den Silberkegel fanden sich 0,3168 g Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse	4,2591 g $\dot{C}u$
nach » »	3,9725 g $\dot{C}u$
Sie verlor:	0,2866 g $\dot{C}u$ oder 0,2288 g Cu.

Es beträgt also die Menge des übergeführten Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0{,}3161 \\ -\;0{,}2288 \\ \hline 0{,}0873 \end{array} \text{ oder } \frac{873}{3161} = 27{,}6 \text{ Proc.}$$

Als Lösung II gilt die zuerst elektrolysirte, die für die Ueberführung 28,8 Proc. gab.

Lösung III.

Spec. Gewicht bei der Temp. 3,6° C.: 1,0553.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{S}\dot{C}u$ 18,08 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{S}\dot{C}u + 5\dot{H}$) 11,19 Th. Wasser.

Der Strom eines *Grove*'schen Bechers reducirte bei der Temperatur 5,5° C. in 5 Stunden 45 Min.: 0,8601 g Ag. Dies entspricht 0,2521 g Cu.

Um den Silberkegel fanden sich 0,2520 g Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse:	1,5026 g $\dot{C}u$
nach » »	1,2895 g $\dot{C}u$
Sie verlor:	0,2131 g $\dot{C}u$ oder 0,1701 g Cu.

Es beträgt sonach die Menge des übergeführten Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0{,}2521 \\ -\,0{,}1701 \\ \hline 0{,}0820 \end{array} \text{ g oder } \frac{820}{2521} = 32{,}5 \text{ Proc.}$$

[195]

Lösung IV.

Spec. Gewicht bei der Temperatur 3° C.: 1,0254.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{S}\dot{C}u$ 39,67 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{S}\dot{C}u + 5\dot{H}$) 24,99 Th. Wasser.

Der Strom zwei *Grove*'scher Becher reducirte bei der Temperatur 4,5° C. in 5 Stunden: 0,6969 g Ag. Dies ist äquivalent: 0,2043 g Cu.

Das Kupfer, welches den Silberkegel bedeckte, konnte nicht mehr gewogen werden, da in dieser verdünnten Lösung der grössere Theil schwammig niedergeschlagen war.

Die Lösung um die Kathode enthielt

vor der Elektrolyse:	0,6765 g $\dot{C}u$
nach » »	0,5118 g $\dot{C}u$
Sie verlor:	0,1647 g $\dot{C}u$ oder 0,1315 g Cu.

Daher beträgt die Ueberführung des Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0{,}2043 \\ -\,0{,}1315 \\ \hline 0{,}0728 \end{array} \text{ g oder } \frac{728}{2043} = 35{,}6 \text{ Proc.}$$

Lösung V.

Spec. Gewicht bei der Temperatur 4,8° C.: 1,0135.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{S}\dot{C}u$ 76,88 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{S}\dot{C}u + 5\dot{H}$) 48,75 Th. Wasser.

Der Strom eines *Grove*'schen Bechers reducirte bei der Temperatur 4,3° C.: 0,3592 g Ag. Dies entspricht 0,1053 g Cu.

Das Cu um den Silberkegel war schwammig.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse:	0,3617 g $\dot{C}u$
nach » »	0,2758 g $\dot{C}u$
Sie verlor:	0,0859 g $\dot{C}u$ oder 0,0686 g Cu.

[196] Daher beträgt die Ueberführung des Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0{,}1053 \\ -\,0{,}0686 \\ \hline 0{,}0367 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{367}{1053} = 34{,}9 \text{ Proc.}$$

Lösung VI.

Spec. Gewicht bei der Temp. 4,4° C.: 1,0071.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{S}\dot{C}u$ 148,3 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{S}\dot{C}u + 5\dot{H}$) 94,5 Th. Wasser.

Der Strom eines *Grove*'schen Bechers reducirte bei der Temperatur 4,4° C. in 16 Stunden 25 Minuten 0,3859 g Ag. Dies entspricht 0,1131 g Cu.

Das Cu um den Silberkegel war schwammig.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse:	0,1867 g $\dot{C}u$
nach » »	0,0964 g $\dot{C}u$
Sie verlor:	0,0903 g $\dot{C}u$ oder 0,0721 g Cu.

Die Ueberführung des Kupfers beträgt:

$$\begin{array}{r} 0{,}1131 \\ -\,0{,}0721 \\ \hline 0{,}0410 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{410}{1131} = 36{,}2 \text{ Proc.}$$

Der Uebersicht wegen stellen wir die einzelnen Resultate zusammen.

No.	Spec. Gew.	Gehalt der Lösung.	Ueberführung des Kupfers.
I.	1,1521	1 Th. $\ddot{S}\dot{C}u$ auf 6,35 Th. $\dot{H}$	27,6 Proc.
II.	1,1036	1 » » » 9,56 »	28,8 »
III.	1,0553	1 » » » 18,08 »	32,5 »
IV.	1,0254	1 » » » 39,67 »	35,5 »
V.	1,0135	1 » » » 76,88 »	34,9 » } 35,6 Proc. als Mittel.
VI.	1,0071	1 » » » 148,3 »	36,2 »

Die Zahlen für die Ueberführung bedürfen noch der kleinen Correction, die ich oben andeutete. Wir können dieselbe nur annähernd schätzen, da sich bei unserer Methode nicht ermitteln lässt, auf einen wie grossen Theil der [197] Lösung sich die Verdünnung erstreckt. Die verdünnte Lösung, die man leicht während der Elektrolyse mit den Augen verfolgen kann, bildet sich unmittelbar an dem Mantel des Silberkegels, gleitet an demselben aufwärts und sammelt sich unter der Decke an. Um wenigstens eine Anschauung von der Grösse dieser Correction zu erhalten, will ich sie unter einer bestimmten Annahme, die sich nicht weit von der Wirklichkeit entfernen wird, für die Lösung I berechnen.

Die Flüssigkeit an der Kathode verlor 0,2866 g $\dot{C}u$ oder 0,5762 g $\ddot{S}\dot{C}u$. Gesetzt dieser Verlust erstreckte sich auf eine so grosse Masse (x) derselben, dass daraus eine Lösung von der Concentration No. II entstehe. In diesem Quantum x sind vor der Elektrolyse $\frac{6,35}{7,35}\,x$ Wasser und $\frac{1}{7,35}\,x$ $\ddot{S}\dot{C}u$ enthalten. Nach der Elektrolyse wird es $\left(\frac{1}{7,35}\,x - 0,5762\right)$ g $\ddot{S}\dot{C}u$ einschliessen und von der Concentration II sein, daher auf $\frac{6,35}{7,35}\,x$ Wasser $\frac{6,35}{7,35 \times 9,56}\,x$ $\ddot{S}\dot{C}u$ besitzen. Die gesuchte Masse ergiebt sich demnach aus der Gleichung;

$$\frac{6,35}{7,35 \times 9,56}\,x = \frac{1}{7,35}\,x = 0,5762$$

und beträgt $x = 12,616$ g. Diese Masse hat vor der Elektrolyse das Volumen $\frac{12,616}{1,1521} = 10,9504$ ccm. Durch die Elektro-

lyse verliert sie 0,5762 g $\ddot{S}\dot{C}u$ und erhält das Volumen $\frac{12,0398}{1,1036}$ = 10,9095 ccm. Daher bewirkt die Wegführung der 0,5762 g $\ddot{S}\dot{C}u$ eine Verminderung des Volumens von 0,0409 ccm. Nach *Marchand* und *Scherer**) hat das galvanoplastisch niedergeschlagene Kupfer die Dichtigkeit 8,914. Demnach nehmen die reducirten 0,3161 g Cu das Volumen 0,0355 ccm ein. Die Verminderung des Volumens überwiegt die Vermehrung [**198**] um 0,0409 — 0,0355 = 0,0051 ccm. Dieses Volumen wird durch zutretende Lösung ersetzt. Sie wiegt 0,0051 × 1,1521 g = 0,0062 g und enthält 0,00042 g $\dot{C}u$.

Schon bei dieser concentrirtesten Lösung liegt daher der Fehler ausser Betracht. Desto mehr wird es bei den andern der Fall sein.

Der Einfluss des Wassers auf die Grösse der Ueberführung tritt deutlich aus der Versuchsreihe hervor. In dem Maasse, als die Verdünnung zunimmt, wächst die Ueberführung des Kations Cu und nimmt die des Anions ($\dddot{S}$) ab. Bei der Lösung IV scheint die Grenze des Einflusses erreicht zu sein. Von da wird die Zahl annähernd constant.

Es bleibt ein dritter Umstand übrig, der auf die Ueberführung einwirken kann; ich meine die Temperatur. Unser Apparat gestattet nur bei Temperaturen zu arbeiten, die wir der umgebenden Luft mitzutheilen im Stande sind.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die ungefähr die Concentration besass, wie

Lösung II.

Versuch D.

Während der Elektrolyse derselben schwankte die Temp. der Luft von 21°—18° C. Der Strom eines *Grove*'schen Bechers reducirte in 4 Stunden 3 Min. 1,4247 g Ag. Dies entspricht 0,4176 g Cu.

Um den Silberkegel fanden sich 0,419 g Cu.

Die Lösung an der Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse:	2,8921 g $\dot{C}u$
nach » »	2,5191 g $\dot{C}u$
Sie verlor:	0,3730 g $\dot{C}u$ oder 0,2977 g Cu.

*) *Gmelin* III, S. 374.

Demnach beträgt die Ueberführung des Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0{,}4176 \\ -\,0{,}2977 \\ \hline 0{,}1199 \end{array} \text{ g oder } \frac{1199}{4176} = 28{,}7 \text{ Proc.}$$

[199] Innerhalb der Grenzen 4°—21° C. zeigt sich kein Einfluss der Temperatur.

Der Kupfervitriol ist ein Salz, welches 5 Atome Krystallwasser bei der Ausscheidung aus wässeriger Lösung bindet. Der merkwürdige Einfluss, den die Menge des Wassers auf die Ueberführung äussert, machte vor Allem die Untersuchung eines wasserfreien Salzes wünschenswerth. Ich wählte

2. Salpetersaures Silberoxyd.

Das Salz wurde vor der Auflösung geschmolzen, um es vollkommen neutral zu erhalten. Die Lösung reagirte nicht auf Lackmus. Es ist nicht so bequem zur Elektrolyse wie der Kupfervitriol, da sich nur in den ganz concentrirten Lösungen und bei nicht starken Strömen das Silber cohärent um den Kegel anlegt. Gewöhnlich wachsen die krystallinischen Dendriten rasch über die Glasplatte unter der Kathode und fallen herab.

Ich wählte solche Ströme, dass eine hinreichende Quantität Silber reducirt war, ehe das Herabfallen eintrat. Wenn dasselbe drohte, wurde die Elektrolyse beendigt.

Lösung I.

Spec. Gew. bei der Temp. 11,1° C.: 1,3079.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{N}\dot{A}g$ 2,48 Th. Wasser.

Der Strom eines *Grove*'schen Bechers reducirte bei der Temp. von 11,2° C. in $1\frac{1}{2}$ Stunden 1,2591 g Ag.

Die Lösung um die Kathode lieferte:

vor der Elektrolyse:	17,4624 g ClAg	
nach » »	16,6796 g ClAg	
Sie büsste ein:	0,7828 g ClAg	oder 0,5893 g Ag.

Demnach beträgt die Menge des übergeführten Silbers:

$$\begin{array}{r} 1{,}2591 \\ -\,0{,}5893 \\ \hline 0{,}6698 \end{array} \text{ g oder } \frac{6698}{12591} = 53{,}2 \text{ Proc.}$$

Lösung II.

Spec. Gew. bei der Temp. 19,2° C.: 1,2788.
Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{N}Ag$ 2,735 Th. Wasser.

[200] Der Strom eines Elementes reducirte bei der Temp. 19° C. 1,909 g Ag.

Die Lösung an der Kathode lieferte:

vor der Elektrolyse:	15,9364 g ClAg
nach » »	14,7233 g ClAg
Der Verlust beträgt:	1,2131 g ClAg oder 0,9132 g Ag.

Die Ueberführung des Silbers ist daher:

$$\begin{array}{r} 1,909 \\ -\,0,9132 \\ \hline 0,9958 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{9958}{19090} = 52,2 \text{ Proc.}$$

Lösung III.

Spec. Gew. bei der Temp. 18,4° C.: 1,1534.
Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{N}Ag$ 5,18 Th. Wasser.

Der Strom eines Bechers reducirte bei der Temperatur 18,4° C. in 1 Stunde 21½ Min. 1,1124 g Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	8,6883 g Cl Ag
nach » »	7,9569 g Cl Ag
Der Verlust ist:	0,7314 g ClAg oder 0,5506 g Ag.

Demnach beträgt die Menge des übergeführten Silbers:

$$\begin{array}{r} 1,1124 \\ -\,0,5506 \\ \hline 0,5618 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{5618}{11124} = 50,5 \text{ Proc.}$$

Lösung IV.

Spec. Gew. bei der Temp. 18,8° C.: 1,0774.
Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{N}Ag$ 10,38 Th. Wasser.

Der Strom 2 Elemente reducirte bei der Temperatur 18,8° C. in ½ Stunde 0,4541 g Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	4,4156 g ClAg
nach » »	4,1080 g ClAg
Der Verlust ist:	0,3076 g ClAg oder 0,2316 g Ag.

Demnach beträgt die Menge des übergeführten Silbers:

0,4541
— 0,2316
0,2225 g oder $\frac{2225}{4541}$ = 49 Proc.

[201]

Lösung V.

Spec. Gew. bei der Temp. 19,2° C.: 1,0558.
Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{N}$Ag 14,5 Th. Wasser.
Der Strom 2 Elemente reducirte bei der Temperatur 19,2° C. in 25 Min. 0,3937 g Ag.
Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	3,1731 g ClAg
nach » »	2,8985 g ClAg
Der Verlust beträgt:	0,2746 g ClAg oder 0,2067 g Ag.

Daher ist die Menge des übergeführten Silbers:

0,3937
— 0,2067
0,1870 g oder $\frac{1870}{3937}$ = 47,5 Proc.

Lösung VI.

Spec. Gew. bei der Temp. 18,4° C.: 1,0343.
Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{N}$Ag 23,63 Th. Wasser.
Der Strom 2 Elemente reducirte bei der Temperatur 18,4° C. in ½ Stunde 0,3208 g Ag.
Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	1,9605 g ClAg
nach » »	1,7358 g ClAg
Der Verlust beträgt:	0,2247 g ClAg oder 0,1691 g Ag.

Demnach ist die Menge des übergeführten Silbers:

0,3208
— 0,1691
0,1517 g oder $\frac{1517}{3208}$ = 47,3 Proc.

Lösung VII.

Spec. Gew. bei der Temp. 18,5° C.: 1,0166.
Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{N}$Ag 49,41 Th. Wasser.

Der Strom 2 Becher reducirte bei der Temp. 18,5° C. in $15\frac{1}{2}$ Min. 0,2470 g Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	0,9485 g ClAg
nach » »	0,7758 g ClAg
Der Verlust beträgt:	0,1727 g ClAg oder 0,1300 g Ag.

[202] Daher ist die Menge des übergeführten Silbers:

$$\begin{array}{r} 0{,}2470 \\ -\,0{,}1300 \\ \hline 0{,}1170 \end{array} \text{ g oder } \frac{1170}{2470} = 47{,}4 \text{ Proc.}$$

Lösung VIII.

Spec. Gew. bei der Temp. 18,6 C.: 1,0076.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{N}$Ag 104,6 Th. Wasser.

Der Strom 3 Elemente reducirte bei der Temperatur 18,6° C. in 41 Min. 0,1888 g Ag.

Das Silber schied sich in dieser sehr verdünnten Lösung um den Silberkegel zuerst schwarz und schwammig aus, wie es *Poggendorff* beschrieben,*) und wurde später gelblich weiss und krystallinisch.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	0,4515 g ClAg
nach » »	0,3197 g ClAg
Der Verlust beträgt:	0,1318 g ClAg oder 0,0992 g Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist:

$$\begin{array}{r} 0{,}1888 \\ -\,0{,}0992 \\ \hline 0{,}0896 \end{array} \text{ g oder } \frac{896}{1888} = 47{,}4 \text{ Proc.}$$

Lösung IX.

Spec. Gew. bei der Temp. 9,6° C.: 1,0044.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{N}$Ag 247,3 Th. Wasser.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 9,6° C. in 1 Stunde 3 Min. 0,0863 g Ag.

---

*) *Pogg.* Ann. Bd. 75, S. 338.

Die Lösung um die Kathode lieferte:

vor der Elektrolyse: 0,1916 g ClAg
nach » » 0,1316 g ClAg
Der Verlust beträgt: 0,0600 g ClAg oder 0,0452 g Ag.

Daher ist die Ueberführung des Silbers:

$$\begin{array}{r} 0,0863 \\ -\,0,0452 \\ \hline 0,0411 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{411}{863} = 47,6 \text{ Proc.}$$

[**203**] Wir stellen wieder die Resultate, welche die 9 verschiedenen Lösungen geliefert, übersichtlich zusammen.

No.	Spec. Gew.	Gehalt.	Ueberführung des Silbers.	
I.	1,3079	1 Th. $\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{N}}\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}$ auf 2,48 Th. $\dot{\mathrm{H}}$	53,2 Proc.	
II.	1,2788	1 » » » 2,73 »	52,2 »	
III.	1,1534	1 » » » 5,18 »	50,5 »	
IV.	1,0774	1 » » » 10,38 »	49 »	
V.	1,0558	1 » » » 14,5 »	47,5 »	47,44 Proc. Mittel
VI.	1,0343	1 » » » 23,63 »	47,3 »	
VII.	1,0166	1 » » » 49,44 »	47,4 »	
VIII.	1,0076	1 » » » 104,6 »	47,4 »	
IX.	1,0044	1 » » » 247,3 »	47,6 »	

Die Correction, deren diese Zahlen bedürfen, ist auch hier selbst für die Lösung I so klein, dass sie innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Sie beträgt, wenn wir wieder dieselbe Annahme, wie beim Kupfervitriol machen, auf die 0,6698 g übergeführten Ag: 0,0005 g. Der Einfluss des Wassers äussert sich beim Silbersalpeter in entgegengesetzter Weise, wie beim Kupfervitriol. Mit der wachsenden Menge des Lösungsmittels nimmt die Ueberführung des Kations Ag ab, die des Anions ($\overset{\because}{\mathrm{N}}$) zu. Bei der Lösung V erreicht die Einwirkung des Wassers eine Grenze. Eine grössere Verdünnung ändert die Zahl nicht weiter.

In den beiden Salzen, die jetzt vorliegen, sind beide Ionen verschiedene Stoffe. Ich untersuchte nun die Verbindungen desselben Kations mit verschiedenen Anionen und wählte dazu das schwefelsaure und essigsaure Silberoxyd. Diese beiden Salze sind zwar schwer in Wasser löslich, jedoch für unsere Vorsicht noch hinreichend, um scharfe Resultate zu geben.

3. Schwefelsaures Silberoxyd.

Versuch A.

Spec. Gew. der Lösung bei der Temp. 15° C.: 1,0078.
Die Lösung enthielt auf 1 Th. $\ddot{S}\dot{A}g$ 123 Th. Wasser.

[204] Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 15° C. in 24 Min. 0,1099 g Ag.

Die Lösnng um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	0,4166 g ClAg
nach » »	0,3358 g ClAg
Der Verlust beträgt:	0,0808 g ClAg oder 0,0608 g Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist daher:

$$\begin{array}{r} 0{,}1099 \\ -\,0{,}0608 \\ \hline 0{,}0491 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{491}{1099} = 44{,}67 \text{ Proc.}$$

Versuch B.

Der Strom von 4 Elementen reducirte in 25 Min. 0,1127 g Ag.
Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	0,4090 g ClAg
nach » »	0,3261 g ClAg
Der Verlust ist:	0,0829 g ClAg oder 0,624 g Ag.

Daher ist die Menge des übergeführten Silbers:

$$\begin{array}{r} 0{,}1127 \\ -\,0{,}0624 \\ \hline 0{,}0503 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{503}{1127} = 44{,}63 \text{ Proc.}$$

Versuch C.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 19,4° C. in $23\frac{1}{2}$ Min. 0,1108 g Ag.

Die Lösnng nm die Kathode lieferte;

vor der Elektrolyse:	0,3539 g ClAg
nach » »	0,2720 g ClAg
Der Verlust beträgt:	0,0819 g ClAg oder 0,0616 g Ag.

Die Ueberführnng des Silbers ist also:

$$\begin{array}{r} 0{,}1108 \\ -\,0{,}0616 \\ \hline 0{,}0492 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{492}{1108} = 44{,}4 \text{ Proc.}$$

[205] Die Resultate der drei Versuche:

	44,67 Proc.
	44,63 »
	44,4 »
geben das Mittel:	44,57 Proc.

4. Essigsaures Silberoxyd.

Versuch A.

Spec. Gew. der Lösung bei der Temp. 14° C.: 1,0060.
Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{A}c\dot{A}g$ 126,7 Th. Wasser.[2])
Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 14° C. in 1 Stunde 21 Min. 0,2197 g Ag.
Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	0,3736 g ClAg
nach » »	0,2631 g ClAg
Der Verlust beträgt:	0,1105 g ClAg oder 0,0832 g Ag.

Demnach ist die Ueberführung des Silbers:

$$\begin{array}{r} 0{,}2197 \\ -\,0{,}0832 \\ \hline 0{,}1365 \end{array} \text{ g oder } \frac{1365}{2197} = 62{,}13 \text{ Proc.}$$

Versuch B.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 15° C. in 1 Stunde 7 Min. 0,1892 g Ag.
Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	0,3656 g ClAg
nach » »	0,2728 g ClAg
Der Verlust beträgt:	0,0928 g ClAg oder 0,0699 g Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist:

$$\begin{array}{r} 0{,}1892 \\ -\,0{,}0699 \\ \hline 0{,}1193 \end{array} \text{ g oder } \frac{1193}{1893} = 63 \text{ Proc.}$$

Versuch C.

Spec. Gew. bei der Temp. 15° C.: 1,0045.
Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 15° C. in 1 Stunde 13 Min. 0,1718 g Ag.

[**206**] Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse:	0,2825 g ClAg
nach » »	0,1977 g ClAg
Der Verlust beträgt:	0,0848 g ClAg oder 0,0638 g Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist:

$$\begin{array}{r} 0{,}1718 \\ -\,0{,}0638 \\ \hline 0{,}1080 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{1080}{1718} = 62{,}86 \text{ Proc.}$$

Aus den Resultaten der drei Versuche

	62,13 Proc.
	63 »
	62,86 »
ergiebt sich das Mittel:	62,66 Proc.

Ueberblicken wir die Zahlen, welche die drei Salze des Silbers geliefert, so springt sogleich die Thatsache hervor, dass dasselbe Kation in Verbindung mit verschiedenen Anionen bei sonst gleichen Lösungsverhältnissen in verschiedener Menge wandert.

Beim Ag($\ddot{\text{A}}\text{c}$) ist die Ueberführung des Ag 62,6 Proc.,
des $\ddot{\text{A}}\text{c}$ 37,4 Proc.
» Ag($\overset{:::}{\text{N}}$) » » » » Ag 47,4 Proc.,
des $\overset{:::}{\text{N}}$ 52,6 Proc.
» Ag($\overset{....}{\text{S}}$) » » » » Ag 44,6 Proc.,
des $\overset{....}{\text{S}}$ 55,4 Proc.

Ist die Deutung, welche wir im Anfange dieses Aufsatzes für die Ueberführung gefunden, richtig, so verhalten sich die Wege, welche während der Elektrolyse zurückgelegt werden:

von Ag und $\ddot{\text{A}}\text{c}$ wie 100 : 59,7
von Ag und $\overset{:::}{\text{N}}$ wie 100 : 110,9
von Ag und $\overset{....}{\text{S}}$ wie 100 : 124,2.

Es ist in diesen Zahlen eine Beziehung zur chemischen Verwandtschaft nicht zu verkennen. Jeder Chemiker erklärt von den drei Anionen, die uns beschäftigen, das $\ddot{\text{A}}\text{c}$ als das schwächste, das $\overset{....}{\text{S}}$ als das stärkste.

[**207**] Dieselbe Relation tritt hervor, wenn wir die Ueberführungen beim $(\ddot{S})$ Cu und $(\ddot{S})$Ag vergleichen. Bei dem ersten dieser beiden Elektrolyte, die dasselbe Anion enthalten, beträgt unter gleichen Lösungsverhältnissen die Wanderung des $\dddot{S}$ 64,4 Proc., des Cu 35,6 Proc., während bei dem zweiten die des $\dddot{S}$ 55,4 Proc., des Ag 44,6 Proc. ist.

Die relativen Wege sind daher bei $\dddot{S}$ und Cu: 100 u. 55,3
bei $\dddot{S}$ und Ag: 100 u. 80,5.

Um den bemerkten Zusammenhang zu deuten, drängt sich leicht folgende Betrachtung auf. Von mehreren Anionen werden wir dasjenige, welches in der Vereinigung mit demselben Kation den grössten Weg zur Anode zurücklegt, für das elektronegativste erklären. Analoges gilt von mehreren Kationen, die mit demselben Anion vorliegen. Je weiter aber zwei Stoffe in der Spannungsreihe von einander abstehen, desto kräftiger erscheint ihre chemische Verwandtschaft. Wir würden darnach in den Wegen, welche die Ionen während der Elektrolyse zurücklegen, ein Maass für die chemische Verwandtschaft suchen dürfen. Ich bin jedoch weit davon entfernt, diese Auffassung bereits auf obige Zahlen zu übertragen. Beachten wir, dass Kupfer in elektrischer Hinsicht positiver als Silber erscheint, dass die Menge des Wassers auf die Ueberführung einen so entschiedenen Einfluss übt, so ist an eine Theorie noch lange nicht zu denken.[3])

Ich wage noch nicht, eine Erklärung von dem Einflusse des Wassers zu geben. Bei der Hypothese, die wir hierüber aufstellen, müssen wir wohl festhalten, dass die Neutralität der Lösung durch die Elektrolyse nicht gestört wird, dass nie an der Kathode freie Säure auftritt. Wir können bei unseren Versuchen die Ueberführung ebensogut ermitteln, wenn wir in der Lösung um die Kathode die Säure, als wenn wir die Basis quantitativ bestimmen. Ich werde jedesmal bei diesen Arbeiten den ersten Weg vorziehen, wenn die analytischen Methoden die Säure schärfer ermitteln lassen.

Bei meinen Versuchen mit den vier Salzen wurde nie Wasserstoff an der Kathode neben dem Metalle ausgeschieden, [**208**] obgleich sehr verdünnte Lösungen elektrolysirt worden sind. Ich hatte natürlich alle Sorgfalt angewendet, neutrale Lösungen herzustellen und freie Säure auszuschliessen. Wenn *Smee* *)

*) *Pogg.* Ann. Bd. 65, S. 473.

für die Elektrolyse des Kupfervitriols ein anderes Resultat gefunden, so ist dies blos scheinbar der Fall. Zur Stütze der ältern Ansicht über die galvanische Zersetzung, wonach allein das Wasser zerlegt wird und das Metall der Reduction, welche der ausgeschiedene Wasserstoff veranlasst, zuzuschreiben ist, beruft nämlich *Smee* sich auf den Versuch, wo er Kupfervitriollösung in einem hohen Glase mittelst Kupferelektroden zersetzte und zwar so, dass die negative oben, die positive unten befindlich war. Er sah an ersterer Kupfer sich ausscheiden, anfangs in compacter, später in schwammförmiger Gestalt, dann Wasserstoff entweichen, während die oberen Schichten sich allmählich vollständig entfärbten und die untere positive Elektrode sich mit einer dicken Lage Kupferoxyd überzog. Mit Ausnahme der Bemerkung über die Anode habe ich denselben Erfolg stets gesehen, als die Kathode in meinem Apparate die Gestalt einer horizontalen Platte hatte. Legen wir sie auf die Oberfläche der Lösung, sodass nur ihre untere Fläche damit in Berührung steht, so tritt das Kupfer bei nicht zu schwachen Strömen sogleich schwammförmig auf; es fällt bald herab und lässt eine reine Wasserfläche an der Kathode, wodurch natürlich Wasserstoff erscheinen muss. Es folgt dies so unmittelbar aus Fig. 2 oder 3, Taf. I, dass eine weitere Erörterung überflüssig ist. Eben um diesen Erfolg zu verhindern, erhielt meine Kathode die Form eines Kegels.

*Daniell**) hat bereits unwiderleglich den Wasserstoff, der sich während der galvanischen Zersetzung aus der wässerigen Lösung eines Salzes der Alkalien oder alkalischen Erden entwickelt, als secundär dargethan. Es ist bekannt, dass, wenn Salze von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, auch vollkommen neutral, in wässeriger Lösung [**209**] den Strom leiten, neben den Metallen Wasserstoff frei wird. Ist dieser Wasserstoff ebenfalls secundär? Nichts ist leichter, als diese Frage zu beantworten. Es wurde eine Lösung von $\dot{S}Fe$, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren von freier Säure gereinigt war, neben einem Silbervoltameter in den Strom eingeschaltet. In die Lösung tauchte eine Eisenplatte als Anode, eine Platinplatte als Kathode. Die Flüssigkeit um letztere ist nach der Elektrolyse so neutral, wie vor derselben. Ist der Wasserstoff secundären Ursprunges, so wurde er durch einen Theil des frei werdenden Eisens, welcher das Wasser zersetzte, indem er den Sauerstoff aufnahm, entbunden.

*) *Pogg.* Ann. Ergänzbd. I, S. 565.

Es muss alsdann dem reducirten Eisen Eisenoxydul beigemengt sein, und die Menge $\ddot{F}e$, die man aus demselben darstellt, wird so viel Eisen enthalten, als dem Silber äquivalent ist. Folgende beiden Versuche lehren dies deutlich.

Versuch A.

Der Strom 3 Elemente reducirte im Silbervoltameter 3,672 g Ag, das 0,9537 g Fe äquivalent ist. Das ausgeschiedene Eisen wurde in Königswasser gelöst und als $\ddot{F}e$ durch Ammoniak gefällt.

Das $\ddot{F}e$ wog 1,3625 g, enthielt also 0,9542 g Fe.

Versuch B.

Das reducirte Silber wog 3,0649 g und ist äquivalent 0,7960 g Fe.

Das $\ddot{F}e$ wog 1,1375 g und enthielt 0,7966 g Fe.

Ueber den Einfluss des Wassers auf die Wanderungen werden wir nähere Aufklärung erhalten, wenn wir ein anderes Lösungsmittel substituiren. Leider ist unsere Wahl in dieser Hinsicht sehr beschränkt. Der Alcohol absolutus ist die einzige Flüssigkeit, die das Wasser ersetzen kann, jedoch nur in wenigen Fällen, da er nur wenig Elektrolyte löst.

Von unseren vier Salzen ist allein das $\ddot{N}\dot{A}g$ in Alcohol absolutus löslich. In höherer Temperatur ist es leichtlöslich, [**210**] in niederer, bei welcher allein, schon der Flüchtigkeit des Alkohols wegen, die Elektrolyse vorgenommen werden kann, schwerlöslich. Eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung behielt bei der Temperatur 5° C. nur 1 Th. $\ddot{N}\dot{A}g$ in 30,86 Th. Alkohol.

Etwas verdünnter war die Lösung, welche der Elektrolyse unterworfen wurde. Die mit Siegellack angekittete Glasplatte unter der Kathode war mit einer angeschraubten Elfenbeinplatte vertauscht, und der Cylinder *a* mit Gyps in das Gefäss *c* eingesetzt. Die Lösung leitete schlecht.

Versuch A.

Der Strom von 6 Elementen reducirte in 3 Stunden 32 Min. bei der Temp. 3,8° C. 0,2521 g Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse: 0,9181 g ClAg
nach » » 0,7264 g ClAg
Der Verlust beträgt: 0,1917 g ClAg oder 0,1443 g Ag.

Demnach ist die Ueberführung des Silbers:

$$\begin{array}{r} 0{,}2521 \\ -\ 0{,}1443 \\ \hline 0{,}1078 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{1078}{2521} = 42{,}8 \text{ Proc.}$$

Versuch B.

Der Strom von 6 Elementen reducirte bei der Temp. 5° C. in 2 Stunden 22 Min. 0,1367 g Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse: 0,8743 g ClAg
nach » » 0,7700 g ClAg
Der Verlust beträgt: 0,1043 g ClAg oder 0,0758 g Ag.

Die Ueberführung des Ag ist also:

$$\begin{array}{r} 0{,}1367 \\ -\ 0{,}0785 \\ \hline 0{,}0582 \end{array} \text{ g oder } \tfrac{582}{1367} = 42{,}6 \text{ Proc.}$$

Demnach beträgt in der Alkohollösung die Ueberführung

des Ag 42,7 Proc., des $\dddot{N}$ 57,3 Proc.

und die relativen Wege sind 100 und 134,2.

[**211**] Dieses Resultat, das man nicht erwartet, mahnt zu grosser Vorsicht in der Deutung unserer Zahlen. Ich beabsichtige zunächst solche Salze zu studiren, die in Alcohol absolutus auch bei niederer Temperatur leicht löslich sind, und hoffe in der nächsten Mittheilung die Ergebnisse für die Salze des Zinks, Cadmiums, Eisens, Mangans u. s. w. vorlegen zu können. Bei mehreren derselben scheidet sich Wasserstoff an der Kathode während der Elektrolyse aus. Da die Lösung sich jedoch daselbst verdünnt, so lässt sich mein Apparat leicht durch eine kleine Modification auch für diese Untersuchung geeignet erhalten. Ich gedenke alsdann auch auf die Methode von *Daniell* und *Miller* und ihre abweichenden Resultate zurückzukommen.

Zweite Mittheilung. (Pogg. Ann. 98. 1856.)

[1] § 1. Der chemische Vorgang, durch welchen die Elektrolyte den elektrischen Strom fortpflanzen, wird der Beobachtung blos in den beiden Schichten zugänglich, die unmittelbar an die Elektroden grenzen; alle anderen Querschnitte erscheinen durch die Elektrolyse nicht verändert. Es ist dies nicht nur dann der Fall, wenn die Elektrolyte durch die Wärme in den flüssigen Zustand versetzt sind; auch die Lösung derselben verhält sich in obiger Weise. Verhindern wir nämlich, dass die Grenzschichten sich mit den zwischenliegenden mischen, so behalten letztere ihre ursprüngliche Concentration, wie lange sie auch vom Strome durchflossen werden. In dem geschmolzenen Elektrolyten ist die Untersuchung auf die Zersetzungsproducte der Elektrolyse beschränkt: die Beziehungen, in welchen dieselben zur Stärke des Stromes sowie zur Natur des Elektrolyten stehen, sind durch die classischen Arbeiten von *Faraday* hauptsächlich enthüllt worden. In der Lösung eines Elektrolyten tritt uns noch eine andere Thatsache entgegen, die bis jetzt sehr unvollständig erkannt ist. Es erfahren nämlich die Grenzschichten, in denen die Ionen frei werden, eine Aenderung ihrer Concentration.

§ 2. Die Erscheinung ist am besten bei den Salzen derjenigen elektropositiven Metalle wahrzunehmen, welche das Lösungsmittel nicht zersetzen. Bei diesen wollen wir daher zunächst verweilen. In einer solchen Salzlösung erleidet [**2**] die Schicht, in welcher das Metall frei wird, eine Verdünnung, während eine Concentrirung die Ausscheidung des elektronegativen Bestandtheils begleitet, wenn wir Sorge tragen, dass die Anode mit ihm eine lösliche Verbindung eingeht. Letztere Bedingung wird am zweckmässigsten erfüllt, indem wir zur Anode dasselbe Metall wählen, dessen Salz dem Strome unterliegt. Man übersieht den Vorgang am besten, wenn die Kathode in dem oberen Theile des Gefässes, die Anode in dem unteren

aufgestellt ist, und erkennt alsdann deutlich, wie die Schichten der Flüssigkeit, die nicht in Berührung mit den Elektroden sich befinden, ihre anfängliche Dichtigkeit bewahren.

§ 3. Um nähere Einsicht in die Erscheinung zu gewinnen, müssen wir dieselbe quantitativ bestimmen, die Grösse der Verdünnung oder Concentration ermitteln. Das Verfahren, welches hier einzuschlagen ist, ergiebt sich aus obiger Darstellung von selbst. Wir unterwerfen eine Lösung von bekanntem Gehalte in jener verticalen Lage dem Strome, spalten sie nach der Elektrolyse an einer beliebigen Stelle, die nur zwischen den Elektroden liegen, sowie unvermischt mit den Grenzschichten sein muss, und ermitteln endlich die Zusammensetzung der Flüssigkeit, die in einem der beiden Theile enthalten ist. Theoretisch bleibt es gleichgültig, welche Wahl hierbei getroffen wird, da ja die beiden Theile sich zur ursprünglichen Lösung ergänzen. Praktische Rücksichten geben jedoch bald dem einen, bald dem andern Pole den Vorzug.

§ 4. Die vollständige Untersuchung hat drei Punkte zu beachten. Zuerst ermitteln wir die Menge der freigewordenen Bestandtheile: wir wägen entweder das ausgeschiedene Metall oder suchen den Verlust, welchen die Anode erfahren hat. Beide Bestimmungen mangeln der Schärfe, wenn die Metalle unedle sind und deshalb einer theilweisen Oxydation durch den von der Lösung absorbirten Sauerstoff der Luft unterliegen. Wir begegnen diesem Uebelstande, indem wir in den Strom ein Voltameter einschalten, dessen Zersetzungsproducte genau ermittelt [**3**] werden können. Keins gestattet dies so vollkommen, wie das von *Poggendorff* eingeführte Silbervoltameter, dessen Angaben für die schwächsten wie die stärksten Ströme gleich genau und durch die Wägung des ausgeschiedenen Silbers so leicht zu erhalten sind. Ich bin überzeugt, dass es das Wasservoltameter, welches häufiger benutzt ist, verdrängen wird. Vorliegende Arbeit wäre wenigstens ohne dasselbe in vielen Fällen nicht durchführbar gewesen.

Der zweite Punkt betrifft die Bestimmung der in der Lösung enthaltenen beiden Ionen. Die Hülfsmittel der quantitativen Analyse kommen hier zur Anwendung. Ist das Lösungsmittel indifferent gegen Strom und Salz, wird es von ersterem nicht zersetzt und übt es keine chemische Einwirkung auf letzteres aus, so liegt nach der Elektrolyse das neutrale Salz noch vor, und es genügt, eines der beiden Ionen zu ermitteln. An jedem Pole befindet sich von dem Bestandtheile, der dort frei geworden,

genau eine mit dem erhaltenen Silbergewichte äquivalente Menge im Ueberschusse über den andern. Hierbei ist natürlich für die Anode von dem Gewichte abgesehen, welches sie an das austretende Anion verloren hat, und das dadurch in die Lösung gekommen ist. Ich hatte in meiner ersten Mittheilnng obiges für die daselbst nntersuchten Salze vorausgesetzt, was jedoch nicht ganz richtig ist. Von den drei Lösnngsmitteln, deren ich mich bedient habe, Wasser, absoluten Alkohol nnd Aether, bietet bekanntlich das erstere dem Strome den geringsten Widerstand dar. Derselbe ist jedoch schon so beträchtlich, dass sehr starke Batterien nothwendig werden, um eine messbare Zersetzung zu erhalten. Das Wasser wird ohne Zweifel stets neben dem aufgelösten Elektrolyten vom Strome zerlegt. Die Menge ist aber, wenn die Concentration bedentend, gewöhnlich so gering, dass sie, wie wir sehen werden, in den Resultaten nicht zu bemerken ist und in den Fehlern der quantitativen Analyse sich versteckt. Erst bei grösserer [4] Verdünnung wird sie bestimmbar. In der Flüssigkeit nm die Kathode giebt sie sich dadurch zu erkennen, dass von dem Anion etwas mehr als das Neutralitätsverhältniss verlangt, gefunden wird. Der Ueberschuss ist nämlich entstanden, indem die kleine Menge Wasserstoff das Kation reducirte und jenen ungebunden liess. In der Flüssigkeit um die Anode findet sich in analoger Weise ein Ueberschuss des Kations als Oxyd, welches der ausgeschiedene Sauerstoff des Wassers mit der Anode gebildet. Aus dem Ueberschusse lässt sich die Menge des zersetzten Wassers berechnen, das Aeqnivalent derselben ist von der Gesammtmenge des redncirten Metalles abzuziehen, nm das zerlegte Salz richtig zu erhalten. Erleidet das Salz durch das Wasser eine chemische Einwirknng, so werden die Verhältnisse sehr verwickelt. Es treten alsdann zwei neue Elektrolyte hinzn, nämlich die Verbindung des Anions mit dem Wasserstoff des Wassers, eine freie Säure, sowie die des Kations mit dem Sauerstoff, eine freie Basis. Der Strom wird sich zwischen die vorhandenen Elektrolyte theilen; es ist aber nicht mehr möglich, den Vorgang im Einzelnen zn beurtheilen.[4])

Es bleibt drittens das Gewicht des Lösungsmittels zu finden übrig. Wurde die Flüssigkeit, welche znr Analyse diente, gewogen, so ergiebt sich dasselbe nach Abzug der beiden in ihr befindlichen Ionen.

§ 5. Die Untersuchung liefert demnach als Resultat die Quantität eines jeden Ions, die in einem bestimmten Gewichte

des Lösungsmittels enthalten ist, wenn eine bestimmte Menge des Salzes durch den Strom zersetzt worden. Da der Gehalt der unveränderten Lösung gegeben ist, so sind die Mengen der Ionen, welche vor der Elektrolyse in jenem Gewichte des Lösungsmittels sich fanden, bekannt, und in den Differenzen erscheinen die Gewichte der Ionen, welche durch den Strom nach dem betreffenden Pole geführt oder von demselben entfernt werden. Diese Differenzen sind aber proportional den Quantitäten, welche durch den Strom zersetzt worden. Indem sie auf letztere [5] bezogen werden, ist die Erscheinung unabhängig von jeder Hypothese dargelegt.

Das beschriebene Verfahren weicht von dem früher von mir angewandten etwas ab. Ich bestimmte damals nicht das Gewicht des Lösungsmittels, sondern gleiche Volumina der Lösung wurden vor und nach der Elektrolyse auf ihren Gehalt untersucht. Der Fehler, der dabei begangen wird, war mir nicht unbekannt;*) er liegt in der Voraussetzung, dass die Menge des Lösungsmittels in dem constanten Volumen ebenfalls unverändert geblieben. Für die Salze, deren Verhalten in jener ersten Arbeit niedergelegt ist, übersteigt der Fehler, wie ich dort zeigte, selbst für die concentrirtesten Lösungen, die angewandt wurden, nicht die Fehler der Analyse.**) In der Folge werden uns jedoch viele Beispiele begegnen, bei denen jene Annahme wahrnehmbare Fehler veranlasst, so dass dieselbe fast immer vermieden ist.

§ 6. Der Apparat, den ich in meiner ersten Mittheilung benutzte, gestattete die Flüssigkeit um die Kathode zu untersuchen. Es ist leicht, einen solchen für die Lösung um die Anode zu construiren. Ich beschreibe denjenigen, mit welchem ich einen Theil der neuen Resultate gewonnen und welchen die Fig. 6 Taf. I wiedergiebt. Er besteht mit Ausnahme der Elektroden ganz aus Glas; das Gefäss, welches die Anode einschliesst, ist durch A bezeichnet und besitzt einen in dem Boden eingekitteten Conus (α) aus dem Metalle, dessen Salz zerlegt wird. Derselbe ruht auf einer Messingplatte (β), welche die Verbindung mit der Batterie vermittelt, und trägt die Anode (γ), die von einer runden durchlöcherten Platte gebildet wird. In die Oeffnung des Gläschens ist der Hals des Gefässes (B), das die Kathode enthält, eingeschliffen; er kann durch den eingeriebenen Glasstöpsel (δ), der in den langen Stiel (ε) ausläuft, verschlossen

*) *Pogg.* Ann. Bd. 89, S. 190. (S. 14 dieser Ausgabe.)
**) *Pogg.* Ann. Bd. 89, S. 196 und S. 208.



werden. Um diesen Stiel schiebt sich die Glasröhre (ζ), auf deren unteres Ende eine durchbohrte runde [6] Glasplatte (ϑ) aufgesteckt ist, während die silberne Kathode (ι) in Form eines Kegels sie umgiebt. Der Kegel steht durch den Silberdraht ($\varkappa$) in Verbindung mit dem verschiebbaren Messingarme (λ), der zugleich die Glasröhre trägt, und durch welchen der Strom die Vorrichtung verlässt.

Die Fig. 6*a*, Taf. I giebt den Aufriss der zusammengestellten Theile in der Lage, die sie während der Elektrolyse einnehmen. Der Glasstöpsel befindet sich alsdann etwas oberhalb des Halses in einer Schicht der Lösung, deren Concentration unverändert bleibt, und wird in dieser Stellung durch einen zweiten Arm (μ) gehalten. Ist die Elektrolyse beendigt, so senkt man vorsichtig den Stöpsel und schliesst dadurch die Flüssigkeit um die Anode ab. Die Messingarme nebst der Kathode werden entfernt nnd das Gefäss (*B*) ausgehoben. Das Gläschen (*A*) wird nun durch eine aufgeschliffene Glasplatte bedeckt und, nachdem es auf die Temperatur der Umgebung erkaltet, gewogen. Der Inhalt dient endlich zur Analyse. Der ganze Apparat ruht auf einer matten Glasplatte und wird von einer aufgeschliffenen Glasglocke eingeschlossen.

§ 7. Zur Erläuterung und Bewährung der Methode theile ich einen Versuch mit, zu welchem die wässerige Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in derselben Concentration genommen wurde, wie sie in der ersten Abhandlung so oft benutzt und dort mit der Ziffer II bezeichnet ist. Die Analyse beschränkte sich ebenfalls auf die Bestimmung des Kupferoxyds.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Spec. Gewicht 1,1014 bei 8°C. (Wasser von derselben Temperatur diente als Einheit).

32,3609 g der Lösung gaben 1,4942 g $\dot{C}u$.

Der Strom zweier kleinen *Grove*'schen Becher reducirte in 1 Stunde 5 Min.: 0,7822 g Silber, was 0,2294 g Kupfer äquivalent ist.

Die Lösnng um die Anode, welche aus Kupfer bestand, [7] das aus reinem Vitriol galvanoplastisch gewonnen war, enthielt nach der Elektrolyse

in 32,7809 g: 1,7003 g $\dot{C}u$.

Daraus berechnen sich in 29,3674 g Wasser: 3,4135 g $\dddot{S}\dot{C}u$ und 1,3577 g $\dot{C}u$. Ziehen wir das Aequivalent Kupfer ab, das

von der Anode sich löste, so bleiben 1,1283 g Cu. Die 29,3674 g Wasser führten vor der Elektrolyse 1,1933 g Cu. Demnach wurden 1,1933 — 1,1283 = 0,065 g Kupfer zur Kathode geführt oder $\frac{650}{2291}$ = 0,284 des reducirten Kupfers. Die Versuche, welche mit dieser Lösung in der ersten Mittheilung angestellt wurden, ergaben als Mittel 0,287. Die Uebereinstimmung der Zahlen, die an verschiedenen Polen mit verschiedenen Apparaten gewonnen wurden, ist der beste Beleg, dass unsere Auffassung der Erscheinung richtig ist.

§ 8. Das Resultat steht aber im Widerspruche mit demjenigen, welches *Daniell* und *Miller* *) erhielten.

Ihr Zersetzungsapparat war durch ein Diaphragma, das bald aus einer Membrane, bald aus einer porösen Thonplatte bestand, in zwei horizontal neben einander liegende Zellen getheilt. Als sie denselben mit der Lösung unseres Salzes füllten, fanden sie nach der Elektrolyse sowohl um die Kathode wie um die Anode, die von Platin war, die Menge des Kupfers unverändert wieder, welche sie ursprünglich hineingebracht. Ihr Verfahren ist in mehrfacher Hinsicht zu verwerfen. Zuerst beachten die beiden Physiker nicht die Erscheinung, dass bei der Elektrolyse die gesammte Masse der Lösung eine Fortführung von der Anode zur Kathode erfährt, eine Erscheinung, deren Gesetze von *Wiedemann***) so vortrefflich ermittelt sind. Da die Zellen ihres Apparates nicht geschlossen waren, so musste hierdurch die Menge der Lösung um die Anode vermindert, um die Kathode vermehrt werden. Ein zweiter Fehler entsprang daraus, dass die Lösung in der positiven Zelle durch [**8**] die Elektrolyse gänzlich verändert wurde, indem sie sich mit der freiwerdenden Schwefelsäure, welche ein so guter Leiter des Stromes ist, vermischte. Letzterem Umstande schreibe ich hauptsächlich die Abweichung ihrer Resultate zu, da ersterer in entgegengesetzter Weise auf sie einwirken musste.

§ 9. Die verticale Lage, welche ich den Elektroden über einander gebe, sowie die Ausschliessung des Diaphragma verhindern in meinen Apparaten die Fortbewegung der gesammten Masse der Lösung vom positiven zum negativen Pole. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass dieser Vorgang auf die Ueberführung der Ionen keinen Einfluss ausübt, dass beide Wirkungen des Stromes unabhängig von einander auftreten.

---

*) *Pogg.* Ann. Bd. 64, S. 40.
**) *Pogg.* Ann. Bd. 87, S. 321.

Hierzu benutzte ich den Apparat Fig. 7 Taf. I, welcher im Wesentlichen mit dem von *Daniell* und *Miller* identisch und daher auch nur im Aufriss dargestellt ist.

Drei Glascylinder mit dicken Wandungen, von denen die äusseren A und C einen Boden haben, wurden auf einander geschliffen und können durch die Schrauben (a und b) zu einem Ganzen verbunden werden. In B und C sind Thonplatten (α, α') eingekittet, wodurch drei Zellen entstehen. Die kleinere Zelle (A) enthält die Kathode (β), eine runde Metallplatte, deren Stift (δ) in den hohlen Glasstöpsel (ε) eingekittet ist. Die grössere C umschliesst die Anode (γ), welche aus einer Kupferplatte besteht und in derselben Weise befestigt ist. Jede Zelle besitzt eine Oeffnung (ζ, ζ', ζ''), durch welche die Füllung des Apparates vorgenommen wird, und welche bald durch eingeriebene Glasstöpsel geschlossen wurden, bald Glasröhren aufnahmen.

Der Apparat zeigt sehr schön die Fortführung, welche die Lösung als Ganzes, Wasser wie Salztheilchen gleichmässig während der Elektrolyse erfahren. Sind nämlich die beiden Thonplatten von derselben Beschaffenheit und alle drei Zellen bis zur nämlichen Höhe in den eingesetzten gleichweiten Röhren gefüllt, so beginnt sogleich, sowie [9] der Strom geschlossen, das Niveau in der Röhre von A zu steigen und in demselben Grade in der von C zu fallen, während es in B unverändert bleibt. Es tritt in die Zelle B aus C soviel Lösung hinein, als nach A abgegeben wird. Vertauscht man die Röhre in C mit dem Glasstöpsel, so kann aus dieser Zelle die Fortführung nicht mehr stattfinden, indem der Druck der Luft denjenigen, welcher die Flüssigkeit in Bewegung setzt, weit übersteigt. Jetzt senkt sich daher das Niveau in B und hebt sich in derselben Weise in A. Vertauscht man ferner die Röhre in A mit dem Stöpsel, während in C wieder die Röhre eingesetzt ist, so vermehrt sich die Flüssigkeit in der Zelle B, und vermindert sich in gleichem Maasse in C. Sind zwei der Oeffnungen gleichzeitig verschlossen, so hört die Fortführung überall auf.

Durch diesen Apparat lässt sich nun leicht darthun, dass die Fortführung der gesammten Lösung und die Wanderungen der Ionen ganz unabhängig von einander vor sich gehen. Es werden nämlich für letztere dieselben Zahlen gewonnen, die wir mit den früheren Vorrichtungen erhielten. Gleichzeitig ergiebt sich daraus, dass die Einschaltung eines Diaphragmas ebenfalls ohne Einfluss ist.

Ich habe die folgenden beiden Versuche mit der Lösung II des $\ddot{S}\dot{C}u$ angestellt.

Versuch A.

Die Fortführung der Lösnng war gehemmt, indem die Oeffnungen durch die Glasstöpsel verschlossen waren. Da die gefüllte Zelle *A* sich nicht gut wägen liess, so wählte ich das frühere Verfahren und bestimmte den Gehalt an $\dot{C}u$ in der Lösung, welche *A* füllte, vor und nach der Elektrolyse.

Der Strom reducirte im Voltameter 2,0189 g Ag, welche 0,5918 g Cu äquivalent sind.

Die Lösung in *A* gab:

vor der Elektrolyse:	3,2662 g $\dot{C}u$
nach » »	2,7473 g $\dot{C}u$
demnach fehlen:	0,5189 g $\dot{C}u$,

[10] welche 0,4142 g Cu enthalten. Da sich um die Kathode 0,5918 g Cu finden, so hat die Elektrolyse den Kupfergehalt dieser Zelle vermehrt um 0,5918 — 0,4142 = 0,1776 g

oder um $\frac{1776}{5918}$ = 0,300 des reducirten Kupfers.

Die Abweichung dieser Zahl von der früheren 0,287 erklärt sich hinreichend aus der Ungenauigkeit, welche die poröse Thonwand beim Ausheben der Lösung aus der Zelle bewirkt.

Versuch B.

Der Stöpsel in *A* wurde durch die kleine eingeschliffene Glasröhre (ϑ), die in eine feine Oeffnung endigte, ersetzt, die Zelle *A* um 180° gegen die beiden anderen gedreht und sodann vollständig bis zur Spitze der Röhre (ϑ) mit der Lösung gefüllt. Der Apparat erhielt die Lage, welche Fig. 2 *a*, Taf. I darstellt, worin die Röhre nach unten gewendet ist. Es geschah dies, damit die verdünnte Lösung, welche sich an der Kathode bildet, möglichst gegen das Ausfliessen geschützt ist. Nachdem *B* und *C*, deren Oeffnungen ungeschlossen blieben, ebenfalls gefüllt waren, ward der Strom hineingeleitet. Sogleich begannen Tropfen aus der Spitze der Röhre zu dringen, die aufgefangen wurden.

Der Strom dauerte 1 Stunde 23 Minuten und reducirte im Voltameter 2,0382 g Ag, was 0,5974 g Cu entspricht. Die Lösung, welche ausgetropft war, wog 6,1815 g. Die Lösung, welche nach der Elektrolyse die Zelle *A* bis zur Spitze der

Röhre füllte, gab 2,7444 g Ću, während die unveränderte Lösung, welche denselben Raum der Zelle A ausfüllte, enthielt: 3,2735 g Ću. Demnach beträgt die Verminderung 0,5291 g Ću oder 0,4223 g Cu. Da 0,5974 g Cu in dieser Zelle ausgeschieden sind, so ergiebt sich folgende Vermehrung des Kupfers:

$$0{,}5974 - 0{,}4223 = 0{,}1751 \text{ g oder } \frac{1751}{5974} = 0{,}293$$

des reducirten.

§ 10. Die bis jetzt beschriebenen Apparate reichen nicht aus, um die Lösungen aller Elektrolyte zu untersuchen. [11] So eignet sich derjenige, welcher in der vorigen Mittheilung gebraucht wurde, nur für die Salze, bei deren Elektrolyse an der Kathode kein Wasserstoffgas sich entwickelt. Die im § 6 dieses Aufsatzes beschriebene Vorrichtung gestattet eine etwas ausgedehntere Anwendung, indem sie noch für die Fälle passt, wo neben dem Metalle gleichzeitig Wasserstoffgas frei wird, wenn nur an der Kathode eine Verdünnung der Lösung eintritt. Giebt man ihr nämlich eine hinreichende Höhe, so pflanzt sich die Bewegung, welche die Gasentwicklung verursacht, nicht bis zur Anode fort, und die Flüssigkeit um dieselbe kann zur Analyse benutzt werden. Sie wird demnach noch brauchbar sein für die Salze des Zinks, des Eisens und ähnlicher Metalle.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden können jedoch nicht darin untersucht werden, denn es lässt sich einmal die Anode nicht aus den Metallen dieser Salze nehmen. Sodann zersetzen die Metalle, welche an dem negativen Pole ausgeschieden werden, sogleich das Lösungsmittel: es entstehen daselbst Oxyde, die sich entweder lösen und eine dichtere herabsinkende Flüssigkeit erzeugen oder, weil sie schwer- und unlöslich sind, sich ausscheiden und als Isolatoren den Strom unterbrechen.

Die folgenden Betrachtungen werden uns zur Construction eines Apparates führen, der diese Salze, welche ein sehr grosses Interesse bieten, wenigstens in ihren wichtigsten Repräsentanten aufschliesst.

Wie ich in der ersten Mittheilung gezeigt, werden die Ueberführungen, welche wir suchen, dadurch bedingt, dass die Ionen eines jeden Querschnittes um eine bestimmte Strecke des Zwischenraumes, der ihn von dem nächsten trennt, den betreffenden Elektroden sich nähern. Ich habe daselbst durch die Fig. 2 und 3*) zu veranschaulichen gesucht, dass die Zahlen, welche wir finden,

*) *Pogg.* Ann. Bd. 89, Tafel II. (Tafel I dieser Ausgabe.)

die relativen Wege ausdrücken, welche die beiden Ionen jedes Querschnittes bei jeder Zersetzung und Wiedervereinigung nach [12] den Polen zurücklegen. Ohne Einfluss auf dieselben muss die Natur der Elektroden sein, welche wir nach *Faraday* nur als die Begrenzungen des Elektrolyten, als die Thüren, durch welche der Strom aus- und eintritt, anzusehen haben. Unsere Zahlen werden nicht geändert, welche Metalle wir zu den Polen nehmen, wenn nur dadurch die Lösung in der Nähe der Trennungsstelle nicht verändert wird. Ich wählte bis jetzt die Anode stets aus dem Metalle, dessen Salz in der Lösung sich befand, weil dadurch ein dreifacher Zweck am einfachsten erreicht war. Einmal wurde die störende Gasentwickelung an diesem Pole vermieden; sodann entstand daselbst eine specifisch schwerere Flüssigkeit, und endlich gelangte kein anderes Salz in die Lösung. Wir dürfen aber zur Anode jedes Metall benutzen, sobald es mit dem Anion eine lösliche Verbindung eingeht, wenn wir nur Sorge tragen, dass das entstehende Salz um die Anode bleibt, wenigstens nicht in die Nähe der Trennungsstelle gelangt. In analoger Weise verhält es sich mit der Kathode. Wird die Lösung um den positiven Pol zur Analyse benutzt, so dürfen wir den negativen mit einem andern Elektrolyten umgeben, wenn er nur nicht während der Elektrolyse bis zur Trennungsstelle vordringt.

§ 11. Indem ich diese Gesichtspunkte festhielt, entstand folgender Apparat, welcher sich für jedes Salz eignet, dessen Anion mit einem, das Lösungsmittel nicht zersetzenden Metalle eine lösliche Verbindung eingeht. Er wird, wie Fig. 8 Taf. I zeigt, aus vier übereinander stehenden Glasgefässen gebildet. Das unterste *A* trägt etwas über dem metallischen Boden, der in Verbindung mit der Batterie steht, die Anode (α), welche in den meisten Fällen aus amalgamirtem Cadmium besteht. Dieses Metall verdient deshalb den Vorzug, weil es so viele lösliche Salze bildet und wenig vom freien Sauerstoff afficirt wird. Seine Legirung mit Quecksilber ist nicht brüchig, sondern eben so dehnbar, wie das Metall selbst, und hält sich auf der Oberfläche während der Elektrolyse glänzend und rein. [13] Die drei anderen Gefässe *B*, *C*, *D* sind aus Präparatengläsern gewonnen, deren Boden abgesprengt wurde, und deren Hals die Diaphragma (β, γ, δ) schliessen. Es waren dies gewöhnlich ganz feine Membranen, wie sie sich durch Spalten eines Rinderdarmes in zwei Häute gewinnen lassen, oder in einzelnen Fällen dünne Thonplatten. Das oberste Glas *D* enthält die Kathode (ε),

ein nach unten gewölbtes Platinblech. A, B, C werden mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; D dagegen enthält gewöhnlich eine specifisch leichtere Lösung der Säure im freien Zustande, welche in dem Salze gebunden ist.

Während der Elektrolyse bildet die Anode von Cadmium mit dem dort austretenden Bestandtheile ein Salz, das durch sein hohes spec. Gewicht sich um dieselbe hält und nur langsam vom Strome in die Höhe geführt wird. Damit dasselbe nicht durch eine Erschütterung, durch ein aufsteigendes Luftbläschen oder die schwache Strömung, welche mit der Aenderung der Temperatur verbunden ist, in die obersten Schichten der Gläschen A, welche die Trennungsfläche bilden, gelangt, befindet sich noch ein viertes Diaphragma (ζ) ungefähr in der Mitte von A. Dasselbe ist über einen Glasring (ϑ) gespannt, der bis zu jener Stelle des nach oben sich etwas erweiternden Gefässes eingepasst ist.

Die Untersuchung wird nun in folgender Weise geführt. Sind die reinen Membranen aufgespannt und getrocknet, so wird das Gläschen A, die Anode und das Diaphragma einschliessend, und von einer aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt, gewogen. Darauf erfolgt sogleich die Füllung des ganzen Apparates und der Strom beginnt. Derselbe dauert so lange, bis eine zur Analyse hinreichende Salzmenge, die aus dem niedergeschlagenen Silber des Voltameters beurtheilt werden kann, ausgeschieden ist, während das Cadmiumsalz in den unteren, die freie Säure in den oberen Schichten geblieben ist. Dass dies der Fall gewesen, lehrt die Lösung in B, welche unverändert geblieben sein muss, weder freie Säure noch Cadmium [**14**] enthalten darf. Das Gläschen (A), durch die Deckplatte geschlossen, erkaltet auf die Temperatur der Umgebung, wird alsdann gewogen und zur Analyse entleert. Die Differenz der beiden Gewichte ist die Menge der Lösung, deren Ionen zu bestimmen sind, wenn von dem aufgenommenen Cadmium abstrahirt wird. Man erkennt unmittelbar, wie bei diesem Verfahren der Umstand, dass die Membrane eine hygroskopische Substanz ist, keine Ungenauigkeit in den Wägungen herbeiführt. Um den Ring herauszunehmen, dient ein gebogener Metalldraht von beistehender Gestalt (i). Die Membrane lässt sich ihrer Feinheit wegen sehr leicht auswaschen.

Je verdünnter die Lösung ist, die wir untersuchen, desto eher wird das Cadmium in die Höhe geführt, desto grössere Dimensionen müssen wir dem Apparate geben, wenn eine zur

Analyse genügende Salzmenge zersetzt werden soll, bevor eine Aenderung an der Trennungsstelle eingetreten ist. Ich habe die Vorrichtung in vier verschiedenen Grössen benutzt; das kleinste Gläschen *A*, bestimmt für die Elektrolyse der concentrirtesten Lösungen, war 53 mm hoch und nahm 12 g Wasser auf. Das grösste Glas hatte die Höhe von 140 mm nnd enthielt 238 g Wasser. Es wnrde zu den schwächsten Lösungen, die ich nntersncht, und welche bis zur 400 fachen Verdünnung gingen, benntzt. Die Dimensionen der beiden anderen lagen zwischen den genannten und die Gefässe *B*, *C*, *D* entsprachen dem unteren *A*. Um die quantitative Analyse mit hinreichender Genauigkeit ausführen zu können, wnrde gewöhnlich nicht unter 0,4 g Silber im Voltameter abgeschieden.

Es wurden in der Regel keine starken Ströme zur Elektrolyse benutzt, nnd dadnrch ein beträchtliches Steigen der Temperatnr vermieden. Der Verlust an Wasser, den das Gläschen *A* an der nicht absolut geschlossenen Trennungsfläche durch Verdunstung erleidet, war deshalb nnmerklich, zumal da eine Glocke die Vorrichtnng einhüllte. Befürchtete man in einzelnen Fällen dnrch diesen Umstand **[15]** einen Fehler, so wurde um jene Stelle eine Röhre aus vulkanisirtem Gummi gelegt.

§ 12. In der ersten Mittheilung zeigte ich an der Lösung des $\ddot{\mathrm{S}}\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}$, dass die Zahlen für die Ueberführungen unabhängig von der Stärke des Stromes sind. Wird nämlich in derselben Lösnng dieselbe Salzmenge zersetzt, so findet sich dieselbe Vermehrung und Verminderung der betreffenden Ionen an den Polen, in welcher Zeit auch die Elektrolyse vollzogen wurde. Ich habe im Laufe meiner Untersuchnngen vielfach Gelegenheit gehabt, mich von der Richtigkeit dieses Gesetzes zu überzeugen, ohne welches meine Arbeit werthlos wäre. Ich halte das Gesetz für wichtig, nnd, was die Elektrolyse der Lösungen betrifft, für fundamental. Es steht im Widerspruche mit einer sehr verbreiteten Anffassung des Vorganges bei der Elektrolyse, welche Prof. *Bunsen* am bestimmtesten ansgesprochen hat.*)

»Darnach übt die Dichtigkeit des Stromes, d. h. die Stromstärke dividirt durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt, den wichtigsten Einflnss auf die chemischen Wirkungen ans. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden.«

*) Ueber die Darstellung des Chroms auf galvan. Wege. *Pogg.* Ann. Bd. 91, S. 619.

Nach dieser Auffassung müsste sich der Strom, je nach seiner Intensität, in verschiedener Weise in derselben Lösung eines Elektrolyten vertheilen; er würde bei hinreichender Schwäche ein Salz, dessen Ionen durch eine nach chemischen Begriffen starke Verwandtschaft gebunden sind, umgehen und erst bei grösserer Intensität dasselbe zersetzen können. Verhielte sich die Sache in dieser Weise, so müssten die Zahlen für die Ueberführung von der Stromstärke abhängig sein. Da man gegen das Kupfersalz den Einwand, dass es eine schwache Verbindung sei, erheben kann, so verweise ich beispielsweise auf die unten folgenden Elektrolysen der Kalisalze, welche so constante Resultate ergeben.

[**16**] Die Elektrolyte verhalten sich, sie mögen geschmolzen oder gelöst sein, wie die metallischen Leiter. Tritt der Strom in denselben Punkten ein und aus, so schlägt er stets denselben Weg ein, vertheilt sich in der Masse des Leiters auf gleiche Weise, welches auch seine Intensität sei. Ich zweifle nicht, dass diese Beziehung auch für die Lösung zweier oder mehrerer Elektrolyte gültig bleibt, wie verschieden auch die Verwandtschaft ist, mit der ihre Ionen gebunden sind. Den Nachweis muss ich mir für eine spätere Zeit vorbehalten; durch die Beachtung der Ueberführungen lässt sich nämlich die Theilung des Stromes zwischen zwei Elektrolyte, die in derselben Lösung enthalten sind, ermitteln.

Man würde mich missverstehen, wenn man aus diesem Widerspruche gegen den berühmten Chemiker schliessen wollte, dass ich die Thatsachen, aus denen er seine Auffassung abstrahirt, nicht anerkenne. Dieselben sind mir lange und wohl bekannt und ich habe sie bereits in meiner ersten Mittheilung*) berührt. Von dem Standpunkte des Chemikers, der die Metalle, welche unsere Lösungsmittel zu zersetzen vermögen, durch die Elektrolyse ihrer Salzlösungen zu gewinnen sucht, wird die Dichtigkeit des Stromes an dem negativen Pole von der grössten Bedentung, und die Erscheinungen, die sich in dieser Beziehung bei den Verbindungen des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels zeigen, können nicht besser von der empirischen Seite dargestellt werden, als es von *Bunsen* geschehen ist. Je nach der Stromdichtigkeit in den einzelnen Punkten der Kathode erscheinen bei diesen Elektrolyten bald die Metalle, bald die Sauerstoffverbindungen der Metalle nebst Wasserstoff. Je grösser

*) *Pogg.* Ann. Bd. 89, S. 208. (S. 31 dieser Ausgabe.)

die Dichtigkeit, desto reichlicher tritt das Metall auf, und umgekehrt.

Mein Protest ist blos gegen die Deutung gerichtet. Wir dürfen nicht die Ausscheidung der Sauerstoffverbindung als eine primäre Wirkung des Stromes betrachten. Es liegt kein Beispiel vor, dass der Strom ein geschmolzenes [**17**] Salz, dessen Constitution die Möglichkeit eines secundären Processes ausschliesst, in die Säure und Basis spaltet; immer tritt die Zerlegung so ein, dass Metall an der Kathode, Säure und Sauerstoff an der Anode erscheinen. So lange ein solches Beispiel nicht nachgewiesen, sind wir nicht berechtigt, die Entstehung der Oxyde, die wir in Lösungen beobachten, in jener Weise zu interpretiren, sondern müssen sie als secundäre Producte, wie *Faraday* in vielen analogen Fällen zuerst gezeigt, ansehen. Das Metall nämlich, welches der Strom frei macht, oxydirt sich auf Kosten des Wassers und daher stammt das Oxyd nebst dem Wasserstoffe. Da diese Oxydation Zeit erfordert, so wird ein um so grösserer Theil des vom Strome ausgeschiedenen Metalles geschützt, je rascher die Ausscheidung an der betreffenden Stelle der Kathode erfolgt, und hieraus erklärt sich die Bedeutung der Dichtigkeit, wenn man die Metalle zu gewinnen beabsichtigt. In den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden erscheinen gewöhnlich nur das Oxyd und der Wasserstoff. Es ist *Bunsen* jedoch gelungen, indem er einen amalgamirten Platindraht als negativen Pol benutzte und die Stromdichtigkeit auf den Werth seiner Einheit steigerte, sogar Baryum und Calcium aus den mit Salzsäure angesäuerten kochend heissen Lösungen ihrer Chlorverbindungen in geringer Menge zu conserviren.

*Daniell**) hat zuerst den Wasserstoff, welcher sich bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden entwickelt, als secundär dargethan, indem er zeigte, wie die Menge des Oxydes, welches gleichzeitig frei wird, demselben äquivalent ist, und wie jede andere Deutung die willkürlichsten Annahmen zu Hülfe nehmen muss. In analoger Weise wies ich**) den secundären Ursprung des Wasserstoffs in meiner ersten Mittheilung für einen der Fälle nach, wo neben demselben gewöhnlich auch das Metall erscheint. Der Elektrolyt war $\dddot{S}\dot{F}e$. Ich machte nämlich aufmerksam, wie die Lösung [**18**] um die Kathode neutral bleibt; und wie dem reducirten

*) *Pogg.* Ann. Ergänzungsbd. I. S. 565.

**) *Pogg.* Ann. Bd. 89, S. 209. (S. 31 dieser Ausgabe.)

Eisen, wenn Wasserstoff erscheint, Sauerstoff beigemengt ist. Verwandelt man den Absatz in Oxyd, so enthält dasselbe gerade so viel Eisen, als dem gleichzeitig im Voltameter reducirten Silber äquivalent ist. Diese Beziehung scheint mir wichtiger, als diejenige zu sein, welche *Buff* *) vor Kurzem für die Lösung des Eisenchlorürs dargethan. Er löste nämlich den Absatz an der Kathode in Salzsäure auf und mass den Wasserstoff, der dabei frei wurde. Derselbe ergänzte denjenigen, welcher neben dem Eisen bei der Elektrolyse erschienen war, zu dem Volumen, welches an der Kathode des Wasservoltameters gleichzeitig erhalten worden. Man erkennt unmittelbar, wie dieses Resultat in dem meinigen inbegriffen ist und keines besonderen Nachweises bedurfte.

§ 13. Die beiden Elektrolyte $\overset{....}{S}Cu$ und $\overset{.....}{N}Ag$ ergaben in ihren Lösungen von verschiedener Concentration, welche in der ersten Mittheilung untersucht wurden, keine constanten Zahlen für die Ueberführungen. Die Unterschiede waren jedoch für das Salz des Kupfers beträchtlicher, wie für das des Silbers. Die Fortsetzung der Arbeit hat mich Elektrolyte kennen gelehrt, bei welchen die Ionen in ganz constanter Menge übergeführt werden, wie verschieden auch die Menge des Wassers ist. Es verhalten sich in dieser Weise die Verbindungen des Kaliums und Ammoniums mit den nach chemischer Auffassung stärksten Anionen (Cl, $\overset{....}{S}$, $\overset{\vdots\vdots\vdots}{N}$), und mit diesen interessanten Salzen werden wir beginnen.

§ 14. Chlorkalium.

Zur Elektrolyse diente der Apparat III, welcher in den oben angegebenen vier Dimensionen für die Lösungen sehr verschiedener Concentration benutzt wurde. Die Anode [**19**] bestand aus amalgamirtem Cadmium; die Kathode umgab eine Lösung von Salzsäure, deren Concentration ungefähr halb so gross, wie die der Salzlösung war. Um die später folgenden Zahlenangaben verständlich zu machen, theile ich den Gang der Untersuchung für eine Lösung vollständig mit.

*) Ueber den Vorgang der elektrisch-chemischen Zersetzung und über die Elektrolyse des Eisenchlorids. Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. 94, S. 24.

Lösung I.

Spec. Gewicht der Lösung bei 4,5° C.: 1,1034. Wasser von derselben Temperatur ist stets als Einheit genommen. 10,1255 g dieser Lösung hinterliessen nach dem Eindampfen in einer Platinschale: 1,5319 g ClK, welche 0,72801 g Cl enthalten. Es kommen demnach auf 1 Th. Salz 6,6097 Th. Wasser. In der Lösung um die Anode war nach der Elektrolyse das Chlor und Kalium quantitativ zu bestimmen. Um dies mit der grössten Genauigkeit auszuführen, benutzte ich nicht dieselbe Lösung zu beiden Bestimmungen, sondern zersetzte die Flüssigkeit zwei Mal und wählte die eine Elektrolyse für die Analyse des Chlors, die andere für die des Kaliums.

A.

Der Strom von 6 kleinen *Grove*'schen Bechern, die mit oft gebrauchter Salpetersäure versehen waren, reducirte in 1 Stunde 40 Minuten: 0,7315 g Ag, was 0,24022 g Cl entspricht.

Das Gläschen, welches die Anode enthielt, wog vor der Elektrolyse mit dem Glasringe, der Membrane und der Glasplatte 30,878 g. Nach derselben hatte es mit der Lösung das Gewicht 41,347 g. Die Differenz von 10,469 g ist demnach das Gewicht jener Lösung mit Ausschluss des Cadmiums, welches die Anode verlor.

Diese Flüssigkeit lieferte 3,5474 g $ClAg$ oder 0,8770 g Cl. Wurde nur das ClK zersetzt, blos Chlor und kein Sauerstoff an der Anode ausgeschieden, so waren 0,24022 g Cl mit Cd verbunden und der Rest mit K. Alsdann enthielten jene:

[20]

$$\begin{array}{rl} 10{,}469 & g \\ 1{,}340 & g\ ClK \\ \hline 9{,}129 & \end{array}$$

und

$$\begin{array}{rl} 0{,}2402 & g\ Cl \\ 8{,}8888 & g\ \text{Wasser.} \end{array}$$

Diese 8,8888 g Wasser führten vor der Elektrolyse 0,75302 g Cl. Demnach beträgt die Ueberführung des Chlors:

$$\begin{array}{r} 0{,}8770 \\ -\,0{,}75302 \\ \hline 0{,}12398\ g \end{array}$$

oder $\frac{12398}{24022} = 0{,}516$ der reducirten Chlormenge.

B.

Der Strom von 6 Elementen zersetzte 0,7672 g Ag 0,25195 g Cl. Die Lösung um die Anode, welche nach der Elektrolyse zur Analyse benutzt wurde, wog mit Ausschluss des gelösten Cadmiums 10,617 g und lieferte, nachdem letzteres durch Schwefelwasserstoff entfernt war, beim Eindampfen in einer Platinschale 1,3507 g ClK. Unter derselben Voraussetzung, wie im vorigen Versuche, enthalten daher:

$$\begin{array}{r l} 10{,}6170 & \text{g} \\ 1{,}3507 & \text{g ClK oder } 0{,}6419 \text{ g Cl.} \\ \hline 9{,}2663 & \end{array}$$

und

$$\begin{array}{r l} 0{,}2519 & \text{g Cl} \\ \hline 9{,}0144 & \text{g Wasser.} \end{array}$$

Diese 9,0144 g Wasser enthielten vor der Elektrolyse 0,76366 g Cl. Die Ueberführung des Chlors beträgt sonach:

$$\begin{array}{r} 0{,}89385 \\ -\,0{,}76366 \\ \hline 0{,}13019 \text{ g.} \end{array}$$

oder $\frac{13019}{25195} = 0{,}516$.

Die Uebereinstimmung der Zahlen begründet die Annahme, dass blos ClK wahrnehmbar zersetzt wurde. Die gleichzeitige Elektrolyse des Wassers neben der des Salzes wird [**21**] erst bei grösserer Verdünnung für die quantitative Analyse erkennbar.

Lösung II.

Spec. Gewicht bei 8,8° C.: 1,0162.

A.

38,907 g der Lösung gaben 1,8504 g ClAg. Daraus berechnet sich als Gehalt: 1 Th. ClK auf 39,42 Th. Wasser und 0,45745 g Cl auf 37,9444 g Wasser. Der Strom von 6 kleinen Elementen reducirte in 1 Stunde 52 Min.: 0,6622 g Ag oder 0,21746 g Cl.

Die Lösung um die Anode wog mit Ausschluss des Cadmiums nach der Elektrolyse: 56,9436 g und gab 3,1585 g ClAg. Unter der Annahme, dass blos ClK zersetzt wurde, ergiebt sich daraus auf:

$$\left.\begin{array}{r} 56{,}9436 \text{ g} \\ 1{,}1855 \text{ g ClK} \\ \hline 55{,}7581 \text{ g} \\ 0{,}2175 \text{ g Cl} \\ \hline 55{,}5406 \text{ g Wasser.} \end{array}\right\} 0{,}78083 \text{ g Cl.}$$

Diese 55,5406 g Wasser führten vor der Elektrolyse 0,66959 g Cl und so beträgt die Ueberführung des Chlors:

$$\begin{array}{r} 0{,}78083 \\ -\,0{,}66959 \\ \hline 0{,}11124 \text{ g.} \end{array}$$

oder $\frac{11124}{21746} = 0{,}512$ des Aequivalentes.

B.

41,4622 g derselben Lösung hinterliessen nach dem Eindampfen in der Platinschale 1,0252 g ClK, so dass hiernach auf 1 Th. ClK 39,44 Th. Wasser oder 0,48721 g Cl auf 40,437 g Wasser kommen. Der Strom von 6 kleinen Elementen reducirte in 2 Stunden 20 Min. 0,6908 g Ag oder 0,22686 g Cl.

56,613 g der Lösung um die Anode lieferten nach der Elektrolyse und nachdem das Cadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt war, beim Eindampfen 1,1700 g ClK. Unter der bekannten Annahme ergiebt sich daraus auf

[22]

$$\begin{array}{r} 56{,}613 \text{ g} \\ 1{,}1700 \text{ g ClK oder } 0{,}55604 \text{ g Cl} \\ \hline 55{,}4430 \\ 0{,}2269 \text{ g Cl} \\ \hline 55{,}2161 \text{ g Wasser.} \end{array}$$

Da diese 55,2161 g Wasser vor der Elektrolyse 0,66527 g Cl enthalten, so folgt für die Ueberführung des Chlors

$$\begin{array}{r} 0{,}7829 \\ -\,0{,}66529 \\ \hline 0{,}11761 \text{ g} \end{array}$$

oder $\frac{11761}{22686} = 0{,}518$ des Aequivalentes.

Die Zahlen aus den Versuchen *A* und *B* sind verschieden. Das Mittel aus beiden ist beinahe die in der Lösung I gefundene Ueberführung. Wir schliessen hieraus, dass die Annahme, unter welcher die Berechnung der Resultate erfolgte, dass nämlich blos ClK zersetzt wurde, nicht mehr richtig ist. Das Wasser

hat einen Theil des Stromes geleitet, den wir nebst der wirklichen Ueberführung leicht aus unseren beiden Versuchen berechnen.

Wir bezeichnen zu dem Ende mit x das Verhältniss zwischen den zersetzten Aequivalenten von HO und ClK, und mit y das Verhältniss der übergeführten zur ausgeschiedenen Menge des Chlors; alsdann liefert uns jeder Versuch eine Gleichung zwischen x und y.

Nennen wir nämlich im Versuche A das Gewicht des frei gewordenen Chlors α, so ist das Gewicht des gleichzeitig ausgeschiedenen Sauerstoffs $\frac{\alpha \cdot x \cdot O}{Cl}$. Im Voltameter entspricht der Chlormenge α die Silbermenge $\frac{\alpha \cdot Ag}{Cl}$ und der Sauerstoffmenge $\frac{\alpha \cdot x O}{Cl}$ das Silbergewicht: $\frac{\alpha \cdot Ag}{Cl} \cdot x$. Der Werth von α folgt daher aus der Gleichung:

$$\frac{\alpha \cdot Ag}{Cl} + \frac{\alpha \cdot Ag}{Cl} \cdot x = 0{,}6622$$

und beträgt $\alpha = \frac{0{,}6622 \cdot Cl}{Ag\,(1 + x)}$.

[**23**] Die 56,9436 g Lösung, welche die Anode umgeben hatte, enthielten 0,78083 g Cl. Gebunden an K waren daher $0{,}78083 - \alpha$ g, welche das Gewicht $ClK = \frac{Cl + K}{Cl}(0{,}78083 - \alpha)$ bildeten. Die Menge des Wassers betrug daher in dieser Lösung:

$$\left(56{,}9436 - \frac{Cl + K}{Cl}(0{,}78083 - \alpha) - \alpha - \frac{\alpha x O}{Cl}\right) g,$$

und enthielt vor der Elektrolyse folgendes Gewicht Chlor:

$$\frac{0{,}45745}{37{,}9444} \cdot \left(56{,}9436 - \frac{Cl + K}{Cl}(0{,}78083 - \alpha) - \alpha - \frac{\alpha x O}{Cl}\right) g.$$

Wir bekommen demnach folgende Gleichung zwischen x und y:

$$\text{I.}\quad 0{,}78083 = \frac{0{,}45745}{37{,}9444}\left[56{,}9436 - \frac{Cl + K}{Cl}(0{,}78083 - \alpha) - \alpha - \frac{\alpha x \cdot O}{Cl}\right] + y \cdot \alpha$$

oder $150{,}3 = 293{,}85 \cdot y - 153{,}4 \cdot x$.

Die zweite Gleichung zwischen x und y liefert uns der Versuch B. Sei β die Menge des ausgeschiedenen Chlors, so ist wie oben:

$$\frac{\beta \cdot \mathrm{Ag}}{\mathrm{Cl}} + \frac{\beta\,\mathrm{Ag}}{\mathrm{Cl}} \cdot x = 0{,}6908$$

und

$$\beta = \frac{0{,}6908 \cdot \mathrm{Cl}}{\mathrm{Ag}\,(1 + x)}\,.$$

Die 56,613 g Lösung um die Anode gaben 1,17 g ClK und enthielten daher das Gewicht Wasser:

$$\left(56{,}613 - 1{,}17 - \beta - \frac{\beta x \mathrm{O}}{\mathrm{Cl}}\right) \mathrm{g},$$

welches vor der Elektrolyse folgende Menge Chlor führte:

$$\frac{0{,}48721}{40{,}437}\left[56{,}613 - 1{,}17 - \beta - \frac{\beta x \mathrm{O}}{\mathrm{Cl}}\right] \mathrm{g}.$$

Demnach ist die zweite Gleichung:

$$\text{II.}\quad \frac{0{,}48721}{40{,}437}\left[56{,}613 - 1{,}17 - \beta - \frac{\beta x \mathrm{O}}{\mathrm{Cl}}\right] + y\beta = 0{,}55604 + \beta$$

oder $150{,}47x + 306{,}54y = 158{,}93$.

Aus den Gleichungen I und II folgt endlich:

$$x = 0{,}0068$$
$$y = 0{,}515.$$

[24] Demnach war die Ueberführung des Chlors 0,515 und in der Lösung, welche auf 39,43 Th. Wasser 1 Th. ClK enthielt, wurden auf 1000 Aequ. ClK 6,8 Aequ. $\overset{\text{I}}{\mathrm{H}}$ zersetzt. [1])

Lösung III.

Spec. Gewicht bei 5° C.: 1,0025.

105,6035 g der Lösung hinterliessen beim Eindampfen 0,4162 g ClK. Demnach kamen auf 1 Th. ClK: 253,7 Th. Wasser.

A.

Der Strom von 10 kl. Elementen reducirte in 4 Stunden 30 Min.: 0,5165 g Ag. Die Lösung um die Anode wog nach

der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd: 212,8715 g und gab 1,9824 g Cl Ag. Unter der Annahme, dass blos ClK zerlegt wurde, berechnet sich daraus die Ueberführung des Chlors: 0,509.

B.

Der Strom von 10 kl. Elementen reducirte in 4 Stunden 37 Min.: 0,629 g Ag. Die Lösung um die Anode wog nach der Elektrolyse, wenn vom Cd abstrahirt wird: 209,983 g und gab beim Eindampfen 0,6191 g ClK. Daraus ergiebt sich unter der bekannten Annahme als Ueberführung des Chlors: 0,520.

Berechnen wir die Versuche *A* und *B* wie bei der Lösung II, so finden wir die beiden Gleichungen:

$$\text{I.} \quad 242{,}5\,y - 124\,x = 123{,}4$$
$$\text{II.} \quad 279{,}1\,y - 134{,}3\,x = 145{,}2,$$

aus denen $y = 0{,}515$ und $x = 0{,}0115$ folgt.

Auf 1000 Aequ. ClK wurden demnach in der Lösung, die auf 1 Th. ClK 253,7 Th. Wasser führte, 11,5 Aequ. Wasser zerlegt. Auf die Zahlen, welche die Theilung des Stromes zwischen dem Salze Cl K und dem Wasser lehren, lege ich nur insofern Werth, als sie im Allgemeinen zeigen, wie gering selbst in den sehr verdünnten Lösungen die Menge des gleichzeitig zersetzten Wassers ist. Die unmittelbare Beobachtung der Elektrolyse weist schon hierauf hin. [25] Die Lösung um die Anode mit dem Cadmiumsalze ist nämlich sehr wenig getrübt, hält nur eine kleine Menge des Cadmiumoxydhydrat suspendirt. In den concentrirten Lösungen ist eine Trübung nicht wahrzunehmen. War das Cadmium gut amalgamirt, so ist es auch nach der Elektrolyse noch blank und der Verlust stets dem Silbergewichte fast äquivalent. Die Zahlen dürfen nicht als der genaue Ausdruck jener Menge für unsere beiden Lösungen angesehen werden. Denn da sie aus den Differenzen, die sich in den dritten Decimalen der Zahlen für die Ueberführung finden. berechnet werden, so muss ihnen die ganze Unsicherheit dieser Ziffern ankleben. Bei der grössten Sorgfalt in der Ausführung der Analyse ist es nicht möglich, jene dritte Decimale zu garantiren. Denn jede Zahl für die Ueberführung ist das Resultat aus zwei Analysen; der Fehler, der in der Analyse der Lösung nach der Elektrolyse gemacht wird, vertheilt sich nicht auf das ganze Gewicht des darin enthaltenen Salzes, sondern fällt auf den Bruchtheil, der die Ueberführung darstellt. Eine Differenz

von 1 mg in der Gewichtsbestimmung des ClK bewirkt in den obigen Fällen einen Unterschied von 0,0015 für die Ueberführung. Sollen jene Zahlen festgestellt werden, so wird eine Reihe von Versuchen mit derselben Lösung nöthig, aus deren Ergebnissen das Mittel zu nehmen ist. Die Zahlen für die Ueberführungen bleiben für die Lösungen des ClK, deren Concentration fast wie 1 : 40 variirt, constant, wenigstens liegen die Unterschiede innerhalb der Fehler der Analyse. Ich betrachte deshalb meine Auffassung des Vorganges bei der Elektrolyse als bewiesen. Das Chlorkalium bildet, in dem Wasser gelöst, die Masse, welche den Strom hauptsächlich und selbstständig fortpflanzt. Die Wege, welche die Ionen hierbei beschreiben, bleiben in ihren relativen Werthen ungeändert, welches auch die Entfernung der Salzatome ist, wie viel Wasseratome dazwischen liegen. Dieses Verhalten ist nicht ohne jede Analogie in der Physik. Die Erscheinungen, welche sich bei der Mengung der Gase oder der Gase und Dämpfe [**26**] zeigen und zuerst von *Dalton* festgestellt wurden, schwebten mir bei meinen Studien vor und ermuthigten mich zur Fortsetzung dieser zeitraubenden Arbeit.

Lägen Wasser und Salz in den Zuständen, in welchen sie in der Lösung enthalten sind, getrennt und neben einander in den Strom eingeschaltet, so würde die Theilung desselben, wie das Gesetz von *Ohm* vorschreibt, in dem umgekehrten Verhältnisse der Widerstände zwischen den [**27**] beiden Medien erfolgen. Ich halte es für wahrscheinlich, dass dieser Fall auch in der Lösung eintritt. Der Widerstand des Salzes braucht nicht proportional der Verdünnung zu sein, sondern scheint langsamer zu wachsen: viele andere Momente werden auf denselben von Einfluss sein.

Zur Uebersicht stelle ich die Resultate, welche die drei Lösungen gaben, nebst einigen anderen, die ich erhalten, tabellarisch zusammen.

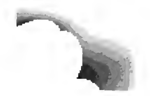
Chlor-

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse		
			Die analysirte Lösung		Gewicht des Ḣ auf 1 Th. Cl K
			wog	gab	
Ia	1,1155	12,4° C.	14,0226	4,6115 Cl Ag	4,845
I	1,1034	4,5	10,1255	1,5319 Cl K	6,610
»	»	»	»	»	»
IIa	1,0342	7,2	26,3624	2,6107 Cl Ag	18,41
II	1,0162	8,8	38,907	1,8504 Cl Ag	39,42
»	»	»	41,4622	1,0252 Cl K	39,44
III	1,0025	5	105,6035	0,4162 Cl K	253,7
»	»	»	»	»	»
IIIa	1,0014	9,3	119,4207	0,5100 Cl Ag	449,1

§ 15. **Brom-**

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gewicht des Ḣ auf 1 Th. Br K
			wog	gab	
I	1,2609	12,1° C.	17,106	8,0356 Br Ag	2,359
Ia	1,2610	12,2	13,3418	3,9682 Br K	2,362
II	1,0063	7	107,496	1,4441 Br Ag	116,5
»	»	»	119,5471	1,0175 Br K	116,5

Das Salz war aus reinem Bromwasserstoff und kohlensaurem Kali dargestellt und vollkommen neutral. Die Lösung Ia ist nicht genau dieselbe wie I, indem die Elektrolyse, welche zur Bestimmung des Kaliums dienen sollte, zuerst misslang und die Bereitung einer neuen Lösung nöthig machte. Die gefundenen Zahlen lassen keine Berechnung [28] zu. Ich bin zur Annahme geneigt, dass das Br K eine chemische Zersetzung vielleicht durch den vom Wasser absorbirten Sauerstoff der Luft in



kalium.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösnng um die Anode nach der Elektrolyse. Die Lösung mit Ausschluss des Cd wog	gab	Ueberführung des Cl	
1,0912	10,070	4,0619 Cl Ag	0,516	0,516
0,7315	10,469	3,5474 Cl Ag	0,516	
0,7672	10,617	1,3507 Cl K	0,516	
0,792	32,3706	3,7469 Cl Ag	0,514	
0,6622	56,9436	3,1585 Cl Ag	0,512	0,515
0,6908	56,613	1,17 Cl K	0,518	
0,5465	212,8715	1,9824 Cl Ag	0,509	0,515
0,629	209,983	0,6191 Cl K	0,520	
0,4102	216,7475	1,2196 Cl Ag	0,503	

kalium.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Elektrolyse. Die Lösung mit Ausschluss des Cd wog	gab	Ueberführung des Br
0,6244	12,1605	6,2088 BrAg	0,511
0,7245	12,3037	3,2459 BrK	0,546
0,6749	207,9513	3,3715 BrAg	0,493
0,7761	208,0815	1,3707 BrK	0,534

geringem Grade erfährt und nicht unverändert in der Lösung sich befindet. Diesem Umstande schreibe ich die Irregularität in den Zahlen zu [**29**] und halte es wahrscheinlich, dass dieselben denen des ClK nahe kommen, mit welchen sie identisch sein würden, wenn das Lösungsmittel indifferent wäre. Bei dem Chlorammonium werden wir nämlich genau gleiche Zahlen wie beim Chlorkalium antreffen.

§ 16. Jod-

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gewicht des $\dot{H}$ auf 1 Th. JK
			wog	gab	
I	1,2414	11° C.	31,6424	12,022 J Ag	2,7227
II	1,1719	1,4	15,6682	4,4194 »	4,014
III	1,1081	12	28,2435	5,3482 »	8,464
IV	1,0043	3	118,7977	0,9808 »	170,3

Das Jodkalium war aus reinem JH und $\ddot{C}\dot{K}$ bereitet und neutral. Als Jod benutzte ich zur Darstellung des JH das schön krystallisirte Material, welches unter dem Namen »französisches Jod« in den Handel kommt.

Die Zahlen sind identisch mit denen des BrK; die dortigen

§ 17. Schwefel-

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gewicht des $\dot{H}$ auf 1 Th. $\dddot{S}\dot{K}$
			wog	gab	
I	1,0639	12° C.	43,3986	4,4491 $\dddot{S}\dot{B}a$	12,032
Ia	1,0659	4	26,3268	2,045 $\dddot{S}\dot{K}$	11,873
II	1,002	6,6	101,586	0,2455 $\dddot{S}\dot{K}$	412,8
»	»	»	»	»	»

Ich zweifle nicht, dass die Zahlen bei dem $\dddot{S}\dot{K}$ ebenso constant wie beim ClK sind. Die Bestimmung der Schwefelsäure als $\dddot{S}\dot{B}a$ ist eine für unsere Versuche nicht hinreichend genaue Methode, indem bekanntlich dieser Niederschlag [30] stets

kalium.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösnug um die Anode nach der Elektrolyee — Die Löeung mit Ausschluss des Cd		Ueberführung dee Jods
	wog	gab	
1,3735	40,5904	16,7289 J Ag	0,512
0,5486	11,1771	3,6966 »	0,511
0,8404	36,1936	7,7211 »	0,511
0,4079	208,985	2,1609 »	0,492

Bemerkungen gelten daher auch für sie. Es schien mir überflüssig, eine Bestimmnng des K zu machen, und ich habe es nm so mehr nnterlassen, als ich fand, dass das Cadmium aus den Jodverbindnngen sehr schlecht und unvollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt wird.

saures Kali.

Reducirtee Ag	Gehalt der Löeung um die Anode nach der Elektrolyse. — Die Lösung mit Ausechlnss des Cd		Ueberführung des SO_4	
	wog	gab		
1,1592	33,7835	4,0819 $\ddot{S}\,\dot{Ba}$	0,499	0,500
0,7744	29,1237	1,9475 $\ddot{S}\,\dot{K}$	0,502	
0,258	205,1665	0,7984 $\ddot{S}\,\dot{Ba}$	0,490	0,498
0,3953	209,6	0,3489 $\ddot{S}\,\dot{K}$	0,506	

kleine Mengen der sonst in der Lösung befindlichen Salze mit sich reisst und letztere nicht vollständig auszuwaschen sind. Dieser Uebelstand hat mich abgehalten, [31] eine grössere Zahl von Versuchen mit dem Salze anzustellen.

§ 18. Salpeter-

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gewicht des $\dot{H}$ auf 1 Th. $\dddot{N}\dot{K}$
			wog	gab	
I	1,099	8,8° C.	21,1294	3,1065 $\dddot{N}\dot{K}$	5,802
II			41,7638	6,228 $\dddot{N}\dot{K}$	5,706

Als Anode diente bei diesem Salze eine Silberplatte, und die Membranen des Ringes (ϑ), sowie des Glases B waren durch dünne Thonplatten ersetzt. Die Trübung an der Anode war sehr schwach, betrug kein Milligramm. Sie wurde nicht berücksichtigt, sondern die ganze Lösung um den positiven Pol ein-

§ 19. Essig-

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gewicht des $\dot{H}$ auf 1 Th. $\dot{K}\ddot{\bar{A}}c$
			wog	gab	
I	1,2291	14° C.	16,7247	7,1484 $\dddot{N}\dot{K}$	1,411
II	1,0102	14	40,8943	0,8612 $\dddot{N}\dot{K}$	47,93

Da die freie Essigsäure den Strom sehr schlecht leitet, so wurde der Lösung derselben um die Kathode etwas essigsaures Kali zugesetzt.

Die quantitative Analyse vermag bei dem vorliegenden Salze nur das Kalium zu bestimmen. Der Rückstand wurde in gewöhnlicher Weise in einer Platinschale verkohlt, ausgelaugt und das erhaltene $\ddot{C}\dot{K}$ in $\ddot{N}\dot{K}$ übergeführt und gewogen. Die Methode ist keiner grossen Genauigkeit fähig, und daher betrachte ich die nahe Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mehr als zufällig.

§ 20. Die Ergebnisse, welche die untersuchten Verbindungen des Kaliums lieferten, stelle ich der leichten Uebersicht wegen in der folgenden Tabelle zusammen.

saures Kali.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Elektrolyse Die Lösung mit Einschluss des Ag		Ueberführung des NO_6
	wog	gab	
0,3988	32,415	5,1247 { $\dddot{N}$ $\dot{A}g$, $\dddot{N}$ $\dot{K}$ }	0,451
0,4833	32,7158	5,314 { $\dddot{N}$ $\dot{A}g$, $\dddot{N}$ $\dot{K}$ }	0,450

gedampft. Das Gewicht des Rückstandes, der dabei erhalten wurde, ist in der Tabelle aufgenommen. Ich gedenke noch einige Elektrolysen mit verdünnten Lösungen in der Folge anzustellen.

saures Kali.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Elektrolyse. Die Lösung mit Ausschluss des Cd		Ueberführung des $(C_4H_3O_4)$
	wog	gab	
0,6947	11,3895	4,4532 $\dddot{N}$ $\dot{K}$	0,336
0,4041	29,0281	0,3602 $\dddot{N}$ $\dot{K}$	0,335

[32] Ueberführungen der Kalisalze.

Salze.	Gefundene Ueberführung		Relative Wege		
	des Kaliums	des Anions	des Kaliums		des Anions
K. Cl (Br. J.?)	0,485	0,515	100	:	106,2
K. SO_4	0,500	0,500	100	:	100
K. NO_6	0,550	0,450	100	:	81,8
K. $(C_4H_3O_4)$	0,664	0,336	100	:	50,6

[33] § 21. Die Salze des Ammoniums, welche nach ihrer Krystallform und ihrem chemischen Charakter so sehr den

Kaliumverbindungen gleichen, zeigen genau dasselbe Verhalten gegen den elektrischen Strom. Dies geht aus der Elektrolyse

Chlor-

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gewicht des Ĥ auf 1 Th. Cl N H_4
			wog	gab	
I	1,0483	11,8° C.	42,7627	18,2917 ClAg	5,275
II	1,0241	9,8	41,7817	8,508 »	12,181
III	1,0113	9,8	41,2567	3,8127 »	28,04
IV	0,0019	7	117,7578	1,7929 »	175,28

Die Analyse ermittelte nur den Chlorgehalt der Lösungen. Bei der Uebereinstimmung, welche zwischen den obigen Zahlen und denen des Chlorkaliums besteht, glaubte ich die Bestimmung des Ammoniums um so eher mir sparen zu dürfen, als dieselbe nicht so scharf ist, wie zu unseren Versuchen zu wünschen.

des Chlorammoniums hervor, des Salzes, auf welches ich die Untersuchung beschränkte.

ammonium.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Elektrolyse. Die Lösung mit Ausschluss des Cd		Ueberführung des Chlors
	wog	gab	
1,0771	34,5216	15,4645 ClAg	0,517
1,5202	33,2614	7,783 »	0,514
0,9382	32,6549	3,6511 »	0,514
0,6800	209,5035	3,6478 »	0,508

Denn nach den Ergebnissen, die *Fresenius* in seinem Lehrbuche der quantitativen Analyse mittheilt, erleidet das Chlorammonium, wenn es der Siedhitze des Wassers unterworfen wird, einen kleinen aber merklichen Verlust.

Rechtfertigung seiner Mittheilungen »Ueber die Wanderungen der Ionen«. Elektrolyse einer Lösung zweier Salze.

(*Pogg.* Ann. *103.* 1858.)

§ 6.[5])

[**33**] Beachtet man den Satz, dass die Zahlen für die Ueberführung blos von der Beschaffenheit der Lösung an der Trennungsstelle abhängen, und den Umstand, dass Scheidewände darauf keinen Einfluss haben, so werden sich leicht die Apparate construiren lassen, um dieselben für jeden löslichen Elektrolyten zu bestimmen. Die höchst einfache Vorrichtung, welche ich im § 11 der zweiten Mittheilung ausführlich beschrieben und abgebildet, ist einer ausgedehnten Anwendung fähig und bewährt sich in der Praxis sehr gut, vorausgesetzt, dass die daselbst hervorgehobenen Punkte nicht vernachlässigt werden. Sie ist sogar den § 3 erwähnten Gläsern, die auch grössere Kosten zur Herstellung erfordern, vorzuziehen, weil sie durch die Einführung eines anderen Metalles als Anode und die Wahl eines an-

Chlor-

No.	Die Lösung vor der Elektrolyse		
	wog	gab	enthielt li auf 1 Th. ClK
I	12,6663	3,9286 Cl Ag	5,1977
II	7,5532	1,2197 ClK	5,1927
III	10,3756	1,5651 ClK	5,6293
	16,3815	2,4726 »	5,6252
IV	7,6992	2,2351 Cl Ag	5,6219
V	11,9671	3,4742 »	5,6217
VI	»	»	»

deren Elektrolyten an der Kathode vollständige Garantie dafür bietet, dass die Trennungsstelle unverändert geblieben, dass nicht durch die schwachen Strömungen, welche die Temperaturänderungen in der Flüssigkeit bewirken, oder durch zu lange Dauer des Stromes etwas von den concentrirteren oder verdünnteren Lösungen der Pole über die Trennungsstelle vorgedrungen ist. Das ringförmige Diaphragma (ζ) darf nie weggelassen und keine Analyse vorgenommen werden, bevor man sich überzeugt, dass die Flüssigkeit im Gefässe (*B*) [**34**] sowohl von dem Metalle der Anode, wie von dem Elektrolyten, der die Kathode umgab, vollkommen frei geblieben ist.

Um die Genauigkeit, welche in diesen Versuchen bei günstigen analytischen Verhältnissen erwartet werden darf, einigermaassen kennen zu lernen und bei den Schlussfolgerungen berücksichtigen zu können, habe ich dieselbe Lösung von ClK sechsmal dem Versuche unterworfen und dabei bald Cl als ClAg, bald K als ClK bestimmt. Dabei wurde, um gleichzeitig in Nr. VI vollgültige Belege für unsern Hauptsatz zu gewinnen, das amalgamirte Cadmium der Anode durch amalgamirtes Zink und die verdünnte Lösung von Salzsäure an der Kathode durch die ungefähr auf das dreifache Volumen verdünnte Lösung von ClK vertauscht. Es befand sich daher in diesem Falle während der Elektrolyse statt Chlorcadmium, Chlorzink um die Anode und statt Salzsäure umgab Kalihydrat neben ClK die Kathode. Die Resultate sind, um eine leichte Uebersicht zu gewähren, in derselben Weise, wie früher, in eine Tabelle zusammengestellt.

kalium.

Reducirtes Ag	Stromdauer	Lösung um die Anode mit Ausschluss des aufgenommenen Metalles der Anode		Ueberführung des Chlors
		weg	gab	
1,0738		9,8539	3,786 ClAg	0,509 }
1,0093		9,9086	1,2634 ClK	0,516 }
1,2508		9,9268	1,0847 ClK	0,522 }
0,8351	1h 32′	9,7985	3,412 ClAg	0,509 }
0,6004	7h 15′	9,6671	3,4742 »	0,520 }
0,9719	3h 12′	9,5863	3,446 »	0,512 }

[35] Die Versuche lehren, dass die dritte Decimale, wie ich schon in der zweiten Mittheilung hervorhob, in der Ueberführungszahl nicht mehr garantirt werden kann, und dass die Uebereinstimmung, welche in dieser Hinsicht die beiden Lösungen I daselbst gegeben, eine zufällige war. Das Mittel aus den sämmtlichen 6 Versuchen ist 0,5147; das aus den 4 Versuchen, in denen Chlor bestimmt wurde, 0,5125, und endlich das aus den beiden, wo Kalium gewogen wurde, 0,519.

Chlor-

No.	Die Lösung vor der Elektrolyse		
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. ClK
I	119,267	2,3189 ClAg	97,87
II	119,4685	2,3209 »	97,95
III	»	»	»
IV	119,7615	1,2122 ClK	97,80
V	119,9133	2,3131 ClAg	98,654
VI	119,355	1,1976 ClK	98,66
VII	»	»	»
VIII	»	»	»

Die 8 Zahlen für die Ueberführung des Chlors geben als Mittel 0,5087;
die 4 Zahlen, die durch die Wägung von ClAg erhalten, geben als Mittel. 0,5067;
und die 4 Zahlen, die durch die Bestimmung des ClK gefunden, geben als Mittel . . . 0,5107.

[36] Die beiden Reihen von Versuchen werden den Schluss in § 4 rechtfertigen, dass das Wasser als indifferent gegen den Strom in diesen Arbeiten zu betrachten ist, dass seine gleichzeitige Zersetzung sich bei unsern heutigen analytischen Hülfsmitteln nicht wahrnehmen lässt. Die grössere Zahl, die bei der Bestimmung des Kaliums gefunden wurde, darf nicht in dem Sinne, wie in meiner zweiten Mittheilung, gedeutet und zur Berechnung der Wassermenge, die neben dem Salze zerlegt wurde, benutzt werden. Ich halte die Zahlen, die durch die Bestimmung des ClAg gewonnen wurden, für die zuverlässigeren. Vor der Wägung des ClK muss nämlich zuerst das Cd als SCd gefällt, abfiltrirt und ausgewaschen werden, worauf erst das Eindampfen

Um die Frage zu entscheiden, ob bei diesen Versuchen sich die Zersetzung des Wassers in der Analyse erkennen lasse, wurde eine verdünnte Lösung von 1 Th. ClK in ungefähr 100 Th. Wasser gewählt, und achtmal in einem ähnlichen Apparate, der blos grössere Dimensionen hatte, der Elektrolyse unterworfen. Die Anode war stets amalgamirtes Cadmium.

kalium.

Reducirtes Ag	Die Lösung um die Anode mit Ausschluss des Cd		Ueberführung des Chlors
	wog	gab	
1,191	211,385	4,915 ClAg	0,509
1,330	212,769	5,0291 »	0,507
1,8872	208,618	5,3186 »	0,505
1,126	218,884	1,8333 ClK	0,508
0,8004	213,2115	4,6505 ClAg	0,506
0,875	214,333	1,856 ClK	0,513
1,3047	216,719	1,735 »	0,512
1,343	212,207	1,675 »	0,510

des ganzen Filtrats in der Platinschale erfolgt. Das destillirte Wasser, welches zufällig in einem neuen Destillirapparate gewonnen war, zeigte sich zwar äusserst rein: in dem Cadmium konnte ich ausser einer Spur Eisen kein fremdes Metall entdecken, auch löste ich zur Vorsicht das gewogene Salz nochmals auf, versetzte es mit einem Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak und brachte die wenigen Flocken eines Schwefelmetalles, die nie mehr als einige Milligramm nach dem Glühen wogen, in Abrechnung. Dennoch deute ich die höhere Zahl nicht mehr in der früheren Weise, da zu leicht etwas Staub, etwas Substanz aus der thierischen Membrane in die Lösung gelangt. Die Versuche zeigen mir jetzt, dass die Ueberführungsverhältnisse auch für ClK nicht absolut constant bleiben, sondern mit der Menge des Wassers sich etwas ändern.

Ich zweifle nicht länger, dass die beiden sehr abweichenden Zahlen, welche in der zweiten Mittheilung für BrK gewonnen wurden, indem das Kalium als BrK gewogen wurde, nur durch die analytische Bestimmungsweise bedingt sind; vielleicht liess

sich das Cd durch Schwefelwasserstoff, wie es beim Jodkalium sehr deutlich der Fall, nicht vollständig fällen. Dagegen halte ich die Ueberführungszahlen 0,493 nnd 0,492, welche die sehr verdünnten Lösungen von BrK und JK ergaben, für richtig. Ich habe jetzt die Ueberzeugung, [37] dass ClK, BrK nnd JK in concentrirteren Lösungen dieselben Ueberführungsverhältnisse für ihre Ionen zeigen und dass in verdünnteren die grössere Abweichung bei JK und BrK durch die chemische Einwirkung des Wassers bedingt ist.

Die Untersuchung der Lösung, welche die Anode nmgeben hat, muss, wenn ein schweres Metall zu derselben gewählt war, bei den Salzen der Alkalien die genaueste Bestimmnng der Ueberführung gestatten. Denn da das Salz, das sich hier bildet, viel schwerer und ein schlechterer Leiter, wie die Alkaliverbindung ist, so wird es langsam in die Höhe geführt, und die Trennungsstelle braucht nicht in sehr grossem Abstande von der Anode gelegt zu werden. Man erreicht für die Analyse den Vortheil, neben der Menge des Anions, die vom Strome ausgeschieden wurde, keine übermässig grosse Quantität desselben zu haben, die noch an das Alkalimetall gebunden ist. Die Verhältnisse werden viel nngünstiger, wenn man die Bestimmung mit der Flüssigkeit um die Kathode ausführen will. Hier bildet sich von selbst dadurch, dass das ausgeschiedene Metall das Wasser zerlegt, eine etwas dichtere Lösung, die freie Basis enthält, während Wasserstoff entweicht; aber da der Unterschied im specifischen Gewichte nicht sehr beträchtlich und die Lösung der freien Basis ein viel besserer Leiter ist, so geht dieselbe viel rascher in die höheren Schichten über und es kann nicht viel Salz zerlegt werden, bevor die Trennungsstelle afficirt ist.

Diese Erwägung hatte mich immer abgehalten, bei den Salzen der Alkalien die Ueberführung an denjenigen Polen zu bestimmen, an welchen freie Basis oder Säure (denn für letztere bestehen offenbar dieselben Verhältnisse) sich bildet. Um jedoch einen recht schlagenden Beleg für die Richtigkeit meiner Auffassung zu gewinnen, habe ich den Versuch bei ClK mit der Flüssigkeit nm die Kathode auszuführen gesucht. Der benutzte Apparat, welcher in der dritten Mittheilung noch mehrmals zur Anwendung kommen wird, hatte folgende Einrichtung (Taf. I, Fig. 9). Der kürzere Schenkel (*a*) [38] einer gebogenen Glasröhre (*A*), welche die Lösung um den negativen Pol aufnahm, ist durch einen eingeschliffenen, aus einem Glasröhrchen hergestellten Stöpsel (*c*) geschlossen; der Platindraht, welcher in eine Platte aus demselben Metalle (*α*) ausläuft, ist eingeschmolzen

in dem Stöpsel und dient als Kathode. Der längere Schenkel (*b*) erweitert sich etwas konisch nach oben, so dass an seiner tiefsten Stelle ein Glasring, auf welchen mittelst Asphalt eine dünne Thonplatte gekittet war, wasserdicht eingeschliffen werden konnte. Die Röhre (*A*) bildet den untersten Theil des Apparates und war in eine Fassung aus Messing eingelassen, mit welcher sie auch gewogen wurde. Drei mit Blasen geschlossene Gläser (*B*, *C*, *D*), die schon in der zweiten Mittheilung benutzt wurden, folgen auf *A*. Das oberste Gefäss (*D*) enthält die Anode γ, welche aus einem etwas gewölbten Platinblech gebildet war. Die Gläser (*A*, *B*, *C*) wurden mit der zu untersuchenden Lösung von ClK gefüllt, *D* erhielt eine viel verdünntere.

Während der Elektrolyse entwickelt sich an der Kathode Wasserstoffgas, und entweicht durch den eingeschliffenen Glasstöpsel sowie durch ein Chlorcalciumröhrchen, das zur Vorsorge angefügt war, um alles Wasser zurückzuhalten. Die Zersetzung des Aequivalentes Wasser durch das Kalium bewirkt, dass die Flüssigkeit mit dem freien Kali dichter wie die ursprüngliche Lösung wird und deshalb nur durch den Strom und die Diffusion nach oben sich verbreiten kann. Der Unterschied in der Dichtigkeit ist um so beträchtlicher, je concentrirter die Lösung von ClK ist, bei welcher auch ein kleinerer Theil des Stromes auf das kaustische Kali übergeht. Die Veränderung theilt sich daher hier am langsamsten den oberen Schichten mit, die concentrirte Lösung muss die vortheilhafteste sein, wie sich auch im Versuche zeigte. Ich konnte in dem Apparate, welchen ich nur einmal in kleinen Dimensionen besitze, nur bei letzterer Lösung eine zur Analyse hinreichende Salzmenge zersetzen, bevor die Trennungsstelle, welche in den höchsten Schichten von (*b*) liegt, alkalisch reagirte. An der Anode erscheinen **[39]** während der Elektrolyse in der verdünnten Lösung sowohl Chlor, wie Sauerstoff und Salzsäure, indem ein Theil des vom Strome ausgeschiedenen Chlors das Wasser zerlegte. Die Ausführung des Versuches ist ganz analog der frühern. Das Gefäss (*A*) wird vor der Elektrolyse mit allen seinen Theilen leer gewogen, darauf nebst den Gläsern *B*, *C*, *D* gefüllt und mit dem Silbervoltameter in den Strom geschaltet. Ich musste dieser Arbeit mehrmals vergebens mich unterziehen, bevor ich mir die Zeit bemerkt, die verfliessen kann, ehe die Trennungsstelle kaustisch reagirt. Das Gefäss *A* wurde nach der Elektrolyse mit der Glasplatte bedeckt, sammt seinem Inhalte wieder gewogen, entleert, und das Chlor als ClAg bestimmt.

Chlor-

No.	Die Lösung vor der Elektrolyse		
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Cl K
I	12,578	4,999 Cl Ag	3,837
II	10,3700	3,074 »	5,485

Die Berechnung der Wegführung des Chlors aus den mitgetheilten Zahlen geschah in folgender Weise, welche ich blos für Nr. I angebe. Zu dem Gewichte 15,3367 g, welches die analysirte Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse besass, wurde zunächst das Gewicht des Wasserstoffgases 0,0064 g, welches entwichen, aber leicht, als aus dem reducirten Ag-Aequivalent, zu berechnen war, addirt, und das Gesammtgewicht 15,3431 g erhalten. Zieht man hiervon den Gehalt an Cl K 1,9306 g, welcher dem gefundenen Gewichte von Cl Ag äquivalent ist, sowie das Gewicht des Kaliums 0,2502 g, welches dem reducirten Ag entspricht, ab, so bleibt für das Gewicht des [40] Wassers 13,1623 g. Diese Menge des Lösungsmittels führte vor der Elektrolyse 1,50648 g Cl, nach derselben aber 1,39274 g. Die Differenz 0,11374 g ist demnach die Wegführung des Chlors und beträgt: $\frac{11374}{22669} = 0,502$. Die kleine Abweichung der beiden Zahlen von den früheren erkläre ich mir einmal aus der geringeren Genauigkeit des Versuches, da eine verhältnissmässig viel kleinere Salzmenge zersetzt werden konnte; dann aber aus dem Umstande, dass das kaustische Kali das Oel des Glas-

[41] Salpeter-

No.	Temperatur	Spec. Gewicht	Die Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthält $\dot{H}$ auf 1 Th. NO_6K
I	12° C.	1,129	17,797	3,1658 NO_6K	4,6216
II	11°,4	1,062	23,220	2,1853 »	9,6255
III	7°	1,0201	40,1627	1,2349 »	31,523
IV	8°	1,0068	112,648	1,1846 »	94,09

kalium.

Reducirtes Ag	Die Lösung um die Kathode		Wegführung des Chlors
	wog	gab	
0,6900	15,3367	5,6336 Cl Ag	0,502
0,3182	15,5504	4,3974 »	0,500

stöpsols verseifte, etwas Lösung sich hindurchzog und durch die Verdunstung an Wasser einbüsste.

Die beiden Zahlen, welche in der zweiten Mittheilung für den Salpeter aufgeführt wurden, sind nicht ganz richtig. In jenen Versuchen wurde nämlich die Lösung um die Anode, welche von Silber war, einfach eingedampft, der Rückstand, der aus NO_6 K und NO_6 Ag bestand, eben geschmolzen und dann gewogen. Um die Filtration zu vermeiden, liess ich die kleine Quantität metallisches Silber, welche sich von der Anode stets trennt, in der Lösung und brachte dieselbe später in Abzug. Das war jedoch fehlerhaft, da das Silber in erhöhter Temperatur die Salpetersäure seines Salzes zersetzt, und einen Verlust dadurch veranlasst.

Bei der neuen Reihe diente in Nr. I, II, IV Cadmium als Anode, in Nr. III aber Silber. Beide Metalle wurden jedesmal durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt, letztere eingedampft, und nur (NO_6)K gewogen. Die Quantität Schwefelsäure, welche die Einwirkung der frei werdenden Salpetersäure auf das Schwefelwassorstoff erzeugt, war kaum wägbar.

saures Kali.

Reducirtes Ag	Die Lösung um die Anode mit Ausschluss des Cd oder Ag		Ueberführung des NO_6
	wog	gab	
0,6219	10,1397	1,4908 NO_6K	0,479
0,7827	57,1745	4,9983 »	0,487
0,4165	58,448	1,5984 »	0,494
0,7047	208,995	1,8655 »	0,497

Das Lösungsmittel wirkt auf die Ueberführungsverhältnisse in diesem Falle entgegengesetzt, wie beim ClK; die Zahlen für das Anion nehmen nämlich mit der Concentration etwas zu.

Bei dem essigsauren Kali stimmten in den beiden Versuchen die Zahlen für die Ueberführung des Anions so genau, wie es

[42] **Essig-**

No.	Spec. Gewicht	Temperatur	Die Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enth. $\dot{H}$ auf 1 Th. $(C_4H_3O_4)K$
I	1,2396	11° C.	13,9805	6,1555 NO_6K	1,3406
II	1,234	14°	16,6638	7,2252 »	1,3768
III	1,0051	14°	118,562	1,2919 »	93,577

§ 7.

Die Elektrolyte und ihre Lösungen unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen den elektrischen Strom in keiner Weise von den Metallen, sobald wir von dem eigentlichen Vorgange, der für beide so verschieden in die äussere Erscheinung tritt, abstrahiren. Die Wärme, welche durch die Elektricität in ihnen erregt wird, die Wirkungen, welche alsdann nach aussen eintreten, sind in beiden durch dieselben Gesetze geregelt. In allen genaueren Untersuchungen zeigten sich die Elektrolyte dem *Ohm*'schen Gesetze unterworfen; die Schwächung, welche durch ihre Einschaltung in die Kette die Stromstärke erfährt, war leicht, sobald man die Polarisation berücksichtigte, auf einen Widerstand zurückzuführen, für welchen dieselben Beziehungen, wie bei den metallischen Leitern sich gültig zeigten. Die elektrischen Ströme werden sich daher auch im Innern der Elektrolyte und ihrer Lösungen nach denselben Principien, wie in den Metallen, vertheilen. Der Uebertragung dieser Grundsätze scheinen jedoch zahlreiche Erfahrungen, welche bei den galvanischen Zersetzungen gemacht wurden, entgegen zu stehen.

[**43**] Ehe ich zur Erörterung derselben übergehe, muss ich eine Bemerkung in Bezug auf das *Faraday*'sche Gesetz der Elektrolyse vorherschicken. Der Entdecker hält es bekanntlich nicht mehr für sehr schwache Ströme gültig und glaubte in der achten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen bewiesen zu

bei der geringen Sicherheit der analytischen Methode nicht zu erwarten war. Ich überzeugte mich, dass die Uebereinstimmung eine zufällige war, und dass wegen der Fehlerquelle der Analyse der Einfluss des Wassers nicht zu erkennen ist.

saures Kali.

Reducirtes Ag	Die Lösung um die Anode mit Ausschluss des Cd		Ueberführung des ($C_4H_3O_4$)
	wog	gab	
0,7512	11,6145	4,6612 NO_6K	0,325
1,1815	11,3704	4,2297 »	0,343
0,709	209,216	1,8316 »	0,324

haben, dass Elektrolyte der Wirkung des Stromes unterhalb einer gewissen Intensität widerstehen und alsdann nach Art der Metalle ihn fortpflanzen. Der Strom eines mit verdünnter Schwefelsäure geladenen Zink-Platin-Elementes bewirkte nämlich keine Zersetzung, wie lange er auch durch die Lösung von Schwefelsäure, Salzsäure, Glaubersalz oder durch geschmolzenen Salpeter, geschmolzenes Chlor- und Jodblei mittelst Platinplatten geleitet wurde, obgleich eine Ablenkung des Galvanometers vorhanden war. Die Elektrolyse findet aber hier noch statt und zeigt sich in der Polarisation der Elektroden. Der Gegenstrom, der sogleich entsteht, schwächt, wie wir seit den Arbeiten von *Poggendorff* wissen, den primären so, dass die kleinen Quantitäten von Ionen, welche frei werden, nicht wahrnehmbar sind, indem sie sich in dem umgebenden Medium auflösen. In neuerer Zeit hat *Buff* an der Lösung des NO_6Ag die Richtigkeit des elektrolytischen Gesetzes für ausserordentlich schwache Ströme nachgewiesen, und ich habe selbst in meiner Arbeit vielfach Gelegenheit gehabt, mich davon unter ähnlichen Verhältnissen zu überzeugen. Auch für angesäuertes Wasser konnte *Buff* wenigstens annähernd die Gültigkeit zeigen, als er die Absorption der Gase möglichst beschränkte, dieselben in capillaren Röhren an feinen Platindrähten anfing. Das Gesetz ist daher jedenfalls als vollkommen richtig für die Verhältnisse, wie sie in der Praxis vorkommen, anzusehen.

Faraday hat in jener Abhandlung ferner geschlossen, dass

die Intensität, bei welcher ein Strom aufhört zu zersetzen, nicht gleich sei für alle Elektrolyte, dass sie im Allgemeinen mit der Verwandtschaft, die zwischen ihren Ionen besteht, wachse. Unter Intensität haben wir bekanntlich bei [**44**] *Faraday* die Dichtigkeit des Stromes in den einzelnen Punkten des Elektrolyten zu verstehen. Als er nämlich jenen Strom des Zink-Platinelementes gleichzeitig vermittelst Platinelektroden durch die Lösungen von Jodkalium und von Glaubersalz, mit welchen Papierstücke getränkt waren, gehen liess, wurde deutlich in ersterer Jod frei, während keine Zersetzung bei letzterer wahrzunehmen war, obgleich sie durch Lackmus- und Curcumatinktur gefärbt war. Wie das Glaubersalz verhielten sich geschmolzenes Chlorblei, gesäuertes Wasser, geschmolzener Salpeter, während geschmolzenes Chlorsilber wiederum deutliche Spuren der Zersetzung zu erkennen gab. Er hielt deshalb die Zersetzbarkeit dieser Elektrolyte für verschieden, und ordnete sie in eine Reihe, in der JK, ClAg, ClSn, ClPb verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure sich folgen. Diese Deutung der Erscheinung wird noch vielfach festgehalten, und JK sowie die Silbersalze werden als die am leichtesten zu zersetzenden Elektrolyte betrachtet. Sie ist aber entschieden unrichtig. Denn da wir bei stärkeren Strömen, welche durch die genannten Elektrolyte gleichzeitig gehen, die Ionen im Verhältnisse ihrer Aequivalente auftreten sehen, und da für die untersten Glieder der Reihe die Gültigkeit des elektrolytischen Gesetzes bei den schwächsten Strömen nachgewiesen ist, so müssen wir den Schluss von *Faraday* verwerfen und die Thatsache dadurch erklären, dass die Zersetzungsproducte in allen Fällen vorhanden gewesen, aber nicht überall zu erkennen waren. Es ist ja hinreichend bekannt, wie Lackmus, Curcuma an Empfindlichkeit bedeutend der Jodreaction nachstehen. Die kleinen Quantitäten von freier Säure und Basis verbreiten sich durch die Lösung, vereinigen sich wieder und erreichen deshalb an keiner Stelle, wie lange auch der Versuch dauert, die Concentration, dass die Farbenveränderung sichtbar wird. Geringe Mengen Chlor können lange nicht mehr bemerkt werden, wo äquivalente Quantitäten des tief gefärbten Jods noch sehr deutlich sich zeigen. Ausserdem zerlegt das vom Strom ausgeschiedene Chlor in verdünnten Lösungen das Wasser, Sauerstoff tritt [**45**] auf und ist noch weniger leicht wahrzunehmen. Die Spur Blei endlich, die sich aus dem Chlorblei abscheidet, oxydirt sich eben so schnell wieder und tritt als Oxyd in die Lösung zurück, während Silber als

edles Metall sich erhalten kann. Es liegt daher hier keine Veranlassung vor, die chemischen Verwandtschaften zur Erklärung heranzuziehen.

Ich habe diese Fälle erörtert, weil sie in der engsten Beziehung zu der ersten Klasse von Erscheinungen stehen, welche in neuerer Zeit der *Ohm*'schen Theorie widersprechend gedeutet sind. Gemäss der Theorie müssen wir erwarten, dass der schwächste wie der stärkste Strom von der Lösung jedes Elektrolyten in derselben Weise geleitet werde, dass also, da der Leitung die Zersetzung proportional erfolgt, die austretenden Ionen qualitativ dieselben sind. Viele Beispiele treten uns jedoch entgegen, wo die Zersetzungsproducte mit der Stromdichtigkeit verschieden ausfallen. Sie haben *Bunsen* veranlasst, dieser Dichtigkeit des Stromes den grössten Einfluss auf die chemischen Verwandtschaften zuzuschreiben. Mit derselben soll die Kraft des Stromes wachsen, Verwandtschaften zu überwinden. An der Stelle der Elektroden, wo die Stromdichtigkeit grösser, soll eine weitergehende Zersetzung, zuletzt eine Trennung der Verbindung in die einzelnen Elemente erfolgen. Die Verschiedenheit in den Zersetzungsproducten lässt sich aber in allen Fällen ungezwungen als eine secundäre Erscheinung erklären, die durch die Reaction der vom Strome ausgeschiedenen Ionen auf das Lösungsmittel eintreten muss und ausbleibt, sowie jenen die Fähigkeit, dasselbe zu zersetzen, abgeht. Die Fälle, aus welchen *Bunsen* seine Auffassung abstrahirt, habe ich in der zweiten Mittheilung (§ 12) in diesem Sinne interpretirt und beziehe mich daher auf dieselbe. Den Beweis, dass von den beiden Deutungen nur die meinige gestattet ist, sehe ich in dem Gesetze, welches ich für die Ueberführung in der ersten Mittheilung angegeben, und welches sich überall gültig gezeigt. Die Zahlen für die Ueberführung sind nämlich von der Stromdichtigkeit unabhängig; das würde unmöglich, wenn die andere Auffassung die richtige wäre.

[**46**] Der zweiten Klasse von Erscheinungen, welche mit der Deutung der elektrolytischen Vorgänge nach den Principien der *Ohm*'schen Theorie nicht in Einklang zu stehen scheinen, begegnen wir bei den Lösungen zweier oder mehrerer Elektrolyte. Wir müssen annehmen, dass, wenn die gelösten Salze chemisch indifferent zu einander sind, der Strom zwischen ihnen nach dem Verhältniss ihrer Leitungsfähigkeiten sich verzweige. Die Widerstände, welche für die wässerigen Lösungen von Elektrolyten vorliegen, gehen, auch nicht entfernt, parallel der Kraft,

mit welcher die Chemie ihre Ionen verbunden annehmen muss. So leiten die Salze der Alkalien, für welche die Verwandtschaft am grössten ist, viel besser unter gleichen Lösungsverhältnissen, wie die des Zinks nnd Kupfers. Die Kupfersalze bieten einen Widerstand, der fast zwanzigmal den von äquivalenten Mengen der Wasserstoffsäuren übertrifft. Auch die Silbersalze, in denen wir die Verwandtschaft sehr schwach voraussetzen, stehen letzteren an Leitungsvermögen bedeutend nach. Da für die Elektrolyte der Leitung die Zersetzung parallel geht, so muss jeder Strom, ist die *Ohm*'sche Theorie anwendbar, aus den Lösungen mehrerer Elektrolyte die betreffenden Ionen gleichzeitig und proportional den Leistungsfähigkeiten ihrer Verbindnngen ausscheiden, und die Verwandtschaftsverhältnisse können dabei gar nicht in Betracht kommen. In der Wirklichkeit sehen wir aber in der Lösung mehrerer Elektrolyte gewöhnlich nur einen Bestandtheil an jeder Elektrode frei werden und zwar denjenigen, dem die Chemie die schwächste Verwandtschaft zuschreibt. Fast immer ist eine bedeutende Stromdichtigkeit erforderlich, um zwei Ionen an demselben Pole gleichzeitig zu erhalten. *Magnus* nimmt in seinem Aufsatze an, dass der Strom nur das eine Salz zerlege, nur von dem Salze geleitet werde, zwischen dessen Ionen die schwächste Verwandtschaft besteht, so lange seine Dichtigkeit unter einer gewissen Grenze bleibe. Erst wo dieser Grenzwerth, den er zu bestimmen sich bemüht, überschritten, werde anch der andere Elektrolyt znr Leitung benutzt. Die Dentung unserer Erscheinnng [**47**] im Sinne der *Ohm*'schen Theorie bietet sich aber unmittelbar dar. Die Ionen, welche wir wahrnehmen, sind nämlich nicht alle identisch mit denjenigen, welche der Strom ausgeschieden, sondern theilweise secundäre Producte. Das Ion von stärkerer Verwandtschaft erscheint deshalb nicht, weil es sogleich den Elektrolyten, dessen Ionen von schwächerer Verwandtschaft sind, und der in der Nähe der Elektrode ist, zersetzt, und dadurch eine äquivalente Menge des schwächeren Ions frei macht. Erst an denjenigen Stellen des Poles werden zwei Ionen von verschiedener Verwandtschaft auftreten können, der Grenzwerth wird eintreten, wo der Strom in so grosser Menge das stärkere Ion ausscheidet, dass es in seiner Umgebnng in derselben Zeit nicht mehr hinreichenden Vorrath der schwächeren Verbindung findet.

Dass diese Deutnng wiederum allein gestattet ist, kann man zeigen, sobald man in der Lösung zweier Elektrolyte nicht die freiwerdenden Ionen, sondern die übergeführten beachtet. Schon

in der zweiten Mittheilung (§ 12) habe ich diesen Beweis angekündigt, konnte ihn aber noch nicht führen, weil mir die Zeit zur Ausführung des Versuches gefehlt hatte. Es diente mir zu demselben die Lösung von Jodkalium und Chlorkalium, zweier Elektrolyte, deren Ueberführungszahlen wir kennen, welche indifferent gegen einander sind, und in Bezug auf Verwandtschaftsverhältnisse sehr abweichen. Ersteres wird ja seit den berühmten Arbeiten von *Faraday* als der vom Strome am leichtesten zersetzbare Elektrolyt betrachtet. An der Platinanode giebt unsere Lösung bekanntlich blos Jod.

Der nämliche Apparat*), welcher zur Bestimmung der Ueberführung für jedes einzelne Salz gedient, wurde in derselben Weise für die Lösung beider benutzt. Sowohl in der Flüssigkeit, welche während der Elektrolyse die Anode von amalgamirtem Cadmium umgeben, wie in der unveränderten Lösung wurde der Gehalt an Jod und Chlor ermittelt und zwar in folgender Weise. Von einer Lösung [**48**] des $(NO_6)Ag$, deren Gehalt an Ag als ClAg bestimmt war, wurden genau abgewogene und überschüssige Quantitäten zu den betreffenden Flüssigkeiten gesetzt, und dadurch alles Chlor, wie Jod gefällt. Der Niederschlag kam auf ein Filtrum, wurde gewogen und in dem sorgfältig gesammelten Filtrate das noch enthaltene Ag als ClAg bestimmt. Daraus berechnete sich in bekannter Weise die Menge von Chlor und Jod.

Ich habe zwei Lösungen dem Versuche unterworfen, von welchen die eine die beiden Salze ungefähr nach gleichen Aequivalenten enthielt, während die andere auf 1 Aequivalent JK annähernd 3 Aequivalente ClK führte. Mit jeder wurden zwei Elektrolysen angestellt; die Stromdichtigkeiten verhielten sich bei ersterer fast wie 1 : 3, bei letzterer wie 1 : 4.

---

*) Bd. 98, Taf. I, Fig. 3. (Fig. 8 dieser Ausgabe.)

Jodkalium und

No.	Gehalt der Lösung von NO_6Ag		Die Lösung vor der Elektrolyse			
	Die analys. Lösung		Zur Fällung benutzte Ag-Lösung	Die analysirte Lösung		Das Filtrat lieferte noch
	wog	gab		wog	gab	
		Cl Ag			(ClAg+JAg)	Cl Ag
Ia	27,7905	3,8196	35,846	11,1871	2,5889	2,9612
Ib	14,7143	2,0239	37,5455	8,6759	2,0087	3,6415
IIa	19,577	2,3165	30,9325	9,7401	2,5193	1,4764
IIb	»	»	30,368	8,7001	2,248	1,6441

Die Berechnung der mitgetheilten Resultate führt zu folgenden Ergebnissen:

49] Lösung I.

Nach den beiden Analysen für die Lösung des NO_6 Ag gaben 100 g derselben:

13,7547 g ClAg } im Mittel 13,75 g ClAg.
13,746 » »

Die zum Versuche benutzte Lösung von Chlorkalium und Jodkalium wurde zweimal analysirt. Bei der ersten Analyse bekam ich von:

11,1871 g: 2,5889 g ClAg + JAg, welche äquivalent waren: 1,9676 g ClAg, und bei der zweiten von:

8,6759 g: 2,0087 g ClAg + JAg, welche äquivalent waren: 1,521 g ClAg.

In bekannter Weise geht daraus folgende Zusammensetzung hervor:

	Ia	Ib
Gewicht der Lösung	11,1871 g	8,6759 g
» des Jods	0,86208 g	0,6767 g
» des Chlors	0,24563 g	0,1870 g
» des Kaliums	0,53712 g	0,41521 g
» des Wassers	9,5423 g	7,3970 g
Das Verhältniss von Jod zu Chlor ist	3,51 g	3,62 g.

Im Mittel enthalten darnach 100 Theile Wasser: 11,895 Th. JK und 5,3683 Theile ClK und es ist das Verhältniss der

Chlorkalium.

Reducirtes Ag	Strom-dauer	Die Lösung um die Anode: Zur Fällung benutzte Ag-Lösung	Die Lösung um die Anode mit Ausschluss des Cd: wog	gab	Das Filtrat lieferte noch
				ClAg + JAg	ClAg
0,7256	$1^h\,40'$	33,9755	13,2045	3,7182	1,8536
0,9089	45'	12,4405	13,2843	3,8874	2,8881
0,8925	$1^h\,36'$	35,081	9,8934	3,2303	1,3509
0,6840	5^h	26,9125	9,3985	2,9562	0,6267

Gewichtsmengen von Jod und Chlor: 3,565, während das Verhältniss ihrer Aequivalente $\frac{127,1}{35,5} = 3,58$ beträgt.

Nach der Elektrolyse gab die Lösung um die Anode (Ia), wenn das von der Anode gelöste Cd abgezogen war: in 13,2045 g: 3,7182 g JAg + ClAg, welche äquivalent sind: 2,8181 g ClAg. In der Lösung von Ib fanden sich in 13,2843 g: 3,8874 g JAg + ClAg, welche äquivalent sind 2,9474 g ClAg.

Daraus folgt nun als Zusammensetzung:

[50]

	Ia	Ib
Gewicht der Lösung	13,2045 g	13,2843 g
» des Jods	1,24894 g	1,3043 g
» des Chlors	0,34783 g	0,36435 g
» des Kaliums	0,50618 g	0,47501 g
» des Wassers	11,1016 g	11,1406 g
Das Verhältniss von Jod zu Chlor ist	3,59 g	3,58 g.

Die Analyse lehrt demnach, dass das Verhältniss zwischen der Jod- und Chlormenge durch die Elektrolyse keine Aenderung erfahren hat. Anstatt blos JK zu zerlegen, wodurch dieser Quotient bedeutend hätte zunehmen müssen, verzweigte sich der Strom zwischen beide Salzmoleküle zu gleichen Theilen. Wie ich nicht zweifle, werde ich in einem Nachtrage zu dieser Arbeit zeigen können, dass die Widerstände von Lösungen gleich vieler Aequivalente unserer beiden Elektrolyte gleich sind. [6]) Berechnen wir die Mengen des Jods und Chlors, welche vom Strome zersetzt wurden, so betragen dieselben in Ia für

ersteres 0,42657 g, für letzteres 0,11914 g, und in Ib für ersteres 0,53433 g, und für letzteres 0,14924 g. Das Lösungswasser führte vor der Elektrolyse in Ia: 1,0093 g J und 0,28322 g Cl, in Ib: 1,01286 g J und 0,28122 g Cl.

Die Ueberführung wird darnach:

in Ia, für Jod $\frac{23964}{42657} = 0{,}562$, für Chlor $\frac{6461}{11914} = 0{,}542$,
und in Ib, » » $\frac{29144}{53438} = 0{,}545$, » » $\frac{8013}{14924} = 0{,}537$.

Die etwas beträchtliche Abweichung dieser Zahlen von den früher gefundenen ist durch die Fehlerquellen der Analyse, die bekanntlich nicht sehr genau ist, bewirkt.

Lösung II.

Die zum Versuche bereitete Lösung von Jodkalium und Chlorkalium war auch hier zweimal analysirt worden. Das erste Mal ergaben:

9,7401 g Lösung: 2,5193 g JAg + ClAg, die äquivalent waren: 2,1838 g ClAg, und das zweite Mal:

8,7001 g Lösung: 2,248 g JAg + ClAg, die äquivalent waren: 1,9493 g ClAg.

[51] Daher war die Zusammensetzung folgende:

	IIa	IIb
Gewicht der Lösung	9,7401 g	8,7001 g
Gehalt an Jod	0,46552 g	0,41447 g
» an Chlor	0,40985 g	0,36617 g
» an Kalium	0,59615 g	0,53214 g
» an Wasser	8,2686 g	7,3873 g
Verhältniss von Jod zu Chlor	1,136 g	1,132 g.

Im Mittel enthalten 100 Theile Wasser 7,3536 Theile JK und 10,430 Theile ClK und das Verhältniss von Jod zu Chlor ist 1,134.

Nach der Elektrolyse lieferte die Lösung um die Anode, wenn von dem aufgenommenen Cadmium abstrahirt wurde:

bei IIa, in 9,8934 g: 3,2303 g JAg + ClAg, welche äquivalent sind 2,8002 g ClAg,

bei IIb, in 9,3985 g: 2,9562 g JAg + ClAg, welche äquivalent sind 2,5579 g ClAg.

Die Zusammensetzung ist daher folgende:

	IIa	IIb
Gewicht der Lösung	9,8934 g	9,3985 g
Gehalt an Jod	0,59679 g	0,55266 g
» an Chlor	0,52556 g	0,47790 g
» an Kalium	0,44077 g	0,45023 g
» an Wasser	8,3303 g	7,9176 g
Verhältniss von Jod zu Chlor	1,135 g	1,156 g.

In dem Versuche IIa blieb das Verhältniss zwischen Jod und Chlor *ungeändert*. In IIb zeigte sich eine kleine Abweichung, die aber noch innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse liegt. Der Strom verzweigte sich demnach zwischen den beiden Salzen in einem Verhältnisse, welches mit dem ihrer vorhandenen Atome zusammenfällt. In der unveränderten Lösung verhalten sich die Aome von Chlor und Jod wie $\frac{J}{Cl} \cdot \frac{1}{1,134} = 3,1572$. Theilt der Strom sich in diesem Verhältnisse zwischen Cl K und J K, so kommen in IIa von den 0,8925 g reducirten Silbers

[52] auf ersteres Salz 0,6778 g Ag = 0,22258 g Cl
und » letzteres » 0,2147 g » = 0,25244 g J

und in IIb von den 0,684 g reducirten Silbers

auf Cl K: 0,51947 g Ag = 0,17059 g Cl
und » J K : 0,16453 g » = 0,19345 g J.

Das Lösungswasser in IIa führte aber vor der Elektrolyse 0,46819 g J und 0,41291 g Cl.

Demnach ist der Ueberschuss an Chlor:

0,52556 — 0,41291 g = 0,11265 g oder $\frac{11265}{22258} = 0,506$,

und an Jod:

0,59679 — 0,46819 g = 0,1286 g oder $\frac{12860}{25244} = 0,509$.

Das Lösungswasser in IIb führte vor der Elektrolyse: 0,39245 g Cl und 0,4150 g J, so dass die Ueberführung beträgt für Chlor:

0,47799 — 0,39245 g = 0,08554 g oder $\frac{8554}{17059} = 0,501$,

und für Jod:

0,55266 — 0,415 g = 0,10766 g oder $\frac{10766}{19345} = 0,556$.

Die erhaltenen Resultate werden jeden Zweifel an der Gültigkeit des *Ohm*'schen Gesetzes in Bezug auf die Elektrolyse entfernen. Für mich hat die Thatsache, dass der Widerstand

der Elektrolyte in gar keiner Beziehung zur chemischen Verwandtschaft ihrer Ionen steht, nichts Auffallendes. Letztere kommt nämlich deshalb bei dem Vorgange nicht in Betracht, weil die Kraft, welche zur Trennung der Bestandtheile eines Moleküls verwendet wird, unverändert bei der darauf erfolgenden Vereinigung wiedergewonnen wird. Die Verwandtschaftskräfte können sich bei der Elektrolyse nur in den Gegenströmen der freiwerdenden Ionen oder allgemein in den elektromotorischen Kräften geltend machen. Ich kann deshalb der Anwendung, welche *Kohlrausch* und *Weber* von den in ihrer letzten Arbeit*) gewonnenen Resultaten auf die Elektrolyse machen, nicht beipflichten und halte die Bestimmung [53] der chemischen Affinitätskräfte aus dem Widerstande des Elektrolyten und der Elektricitätsmenge, welche zur Zersetzung der Gewichtseinheit nöthig ist, nicht für gerechtfertigt. Bei dem benutzten Beispiele, nämlich der verdünnten Schwefelsäure, wurde das Wasser als Elektrolyt, der den Strom leitete, betrachtet. [7])

§ 8.

In meinen Arbeiten über die Elektrolyse habe ich den Standpunkt des Beobachters mir zu wahren gesucht, und bedaure sehr, denselben einmal, verleitet von den ersten Resultaten**), in unüberlegter Weise verlassen zu haben. *Clausius* hat vor Kurzem eine Erklärung der elektrolytischen Leitung im Sinne der herrschenden Elektricitätstheorie gegeben, und dabei die Ueberführungsverhältnisse berücksichtigt. Er nimmt die elektrischen Fluida, welche von den ponderablen Atomen untrennbar sind, als Träger der elektrischen Kräfte und betrachtet demgemäss die Elektrolyse als einen stetigen, von der freien und auf der Oberfläche des Elektrolyten befindlichen Elektricität bedingten Vorgang. Der Schluss, zu dem er aus diesen Prämissen gelangt, ist unbestreitbar. Das *Faraday*'sche Gesetz, welches für die schwächsten Ströme sich gültig erwiesen, tritt in Widerspruch mit der Vorstellung der heutigen Chemie über die Beschaffenheit eines flüssigen zusammengesetzten Körpers. Die Ionen eines Elektrolyten können nicht in fester Weise zu Gesammtmolekülen verbunden sein und diese in bestimmter regelmässiger Anordnung bestehen. [8])

*) Elektrodynamische Maassbestimmungen, insbesondere Zurückführung der Stromintensität auf mechanisches Maass, S. 270.

**) *Pogg.* Ann. Bd. 89, S. 207. (S. 30 dieser Ausgabe.)

Zunächst dürfte eine Inconsequenz, in welche die herrschende Elektricitätstheorie bei der Elektrolyse geräth, hervorgehoben werden. Dieselbe ist nämlich nicht abgeneigt, zuzugestehen, dass der Vorgang blos von den ponderablen Atomen vermittelt wird, dass eine Leitung, wie in den Metallen, wo sie die Fluida sich von den Molekülen trennen lässt, nicht besteht. Dennoch statuirt sie eine solche [54] Leitnng wieder stillschweigend, um die freie Elektricität, welche, wie *Kirchhoff* gezeigt, alsdann auf der Oberfläche sich befinden muss, zu gewinnen.

Clausius denkt sich, analog wie in der *Ampère*'schen Hypothese über die Magnetisirung, die Moleküle des flüssigen Elektrolyten stets in so lebhafter Bewegung, dass bereits gegenseitige Zerlegnngen eintreten und ein fortwährender Anstausch der Ionen bei diesen Aenderungen der Lage sich einstellt. Derselbe ist aber unregelmässig und so anzusehen, dass er nach allen Richtungen gleichmässig vor sich geht, und die Ansscheidung der Ionen nicht vorkommen kann. Beim Durchgang des Stromes treten dann zwei einander entgegengesetzte Richtnngen vorwiegend ein. Bis hierhin vermochte ich der Auffassung *Clausius*' zu folgen; dagegen wird es mir schwer einznsehen, wie dadurch, dass die wirksame Kraft auf der Oberfläche die unregelmässigen Bewegungen sämmtlicher Ionen nach den Richtungen des Stromes modificirt, eine ganz bestimmte, der Stromstärke proportionale, Anzahl von Theilmolekülen in positiver und negativer Richtung durch den Querschnitt überwiegend in der Zeiteinheit getrieben werden. Ich vermag mir nicht zu deuten, warum der Widerstand der Elektrolyten im umgekehrten Verhältnisse znm Querschnitte steht.

Aus *Clausius*' Theorie erklärt sich die Thatsache, dass das Leitungsvermögen der Elektrolyte mit der Temperatnr beträchtlich steigt, in ungezwungener Weise, indem die grössere Lebhaftigkeit der inneren Bewegnng, welche wir nach den neuen Ideen als höheren Wärmezustand wahrnehmen, die gegenseitigen Zerlegungen der Moleküle erleichtert. Gemäss derselben dürfte man aber auch erwarten, dass die Elektrolyse im gasförmigen Aggregatzustande, in welchem diese Bewegungen ja so beträchtlich werden, dass sie sich in dem Drncke auf die Wände des Gefässes geltend machen, leicht anftrete. Aber hier ist sie bekanntlich nicht nachzuweisen.

[55] In der Erklärnng *Clausius*' wird der Verschiedenheit in den Geschwindigkeiten der beiden Ionen eine sehr unter-

geordnete Bedeutung beigelegt, nnd es muss daher auffallen, dass ich anf die Ermittelung derselben die Zeit und Mühe, welche zahlreiche qnantitative Analysen erfordern, verwandt habe. Zu meiner Entschuldigung mögen die folgenden Angaben dienen.

Sehr bald zeigten sich in den Resnltaten meiner Arbeit Beziehungen zwischen jenen Bewegungen und dem chemischen Charakter der betreffenden Ionen. Die Thatsache, die ich in der zweiten Mittheilnng niedergelegt und keine Beachtung gefunden, dass die chemisch so ähnlichen Elektrolyte ClK, BrK, JK, $ClNH_4$ u. s. w. gleiche Ueberführungsverhältnisse bieten, steht nicht isolirt, sondern stellt sich wahrscheinlich überall ein, und wird nur durch die störenden Einwirkungen des Lösungsmittels leicht verdeckt. Ich habe absichtlich bis jetzt nur solche Fälle der Elektrolyse veröffentlicht, welche den herrschenden Ideen entsprechen. Früh stiess ich aber auf einen Elektrolyten, dessen beide Ionen ganz entgegen denselben, nicht mehr nach entgegengesetzten Richtungen getrieben werden, sondern nach demselben Pole und zwar nach der Anode wandern, obgleich sie an verschiedenen ausgeschieden werden. Die Flüssigkeit um die Anode zeigt nämlich sowohl von dem Anion, wie von dem Kation einen Ueberschuss nach der Elektrolyse, während der entsprechende Verlust für beide an der Kathode sich einstellt. Die übergeführte Menge des Anions beträgt natürlich hier mehr wie die von demselben freigewordene. Der Verfolg der Untersuchung lehrte, dass eine zahlreiche und chemisch bestimmt charakterisirte Klasse von Elektrolyten dieses Verhalten theilt. Ich hege die Hoffnung, dass es mir gelingen werde, die chemischen Verbindungen, welche Elektrolyte sind, bestimmter definiren zu können, als es von *Faraday* geschehen ist. Das Gesetz, welches er in dieser Beziehung aufstellte, dass die Elektrolyte ihre Ionen nach einfachen Aequivalenten enthalten, kann nicht aufrecht erhalten [56] werden, wenngleich die Beispiele, welche *Matteucci* und *E. Becquerel* als demselben widersprechende aufgeführt haben, mit wenigen Ausnahmen unrichtige sind.

Ich bedauere sehr, dass die Zeit, welche meine Berufsgeschäfte mir lassen, nnd die ungünstigen Verhältnisse, unter denen ich diese Arbeit ausführte, mir nicht gestatteten, dieselbe schnell zu beendigen. Doch hoffe ich im Laufe des Winters sie soweit zu führen, dass ich die Untersuchung vorläufig abschliessen und der Oeffentlichkeit übergeben darf.

Anmerkungen.

Die Untersuchungen *W. Hittorf*'s: Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse sind in den Jahren 1853 bis 1859 in *Poggendorff*'s Annalen der Physik und Chemie, Band *89*, 177—211; *98*, 1—33; *103*, 1—56; *106*, 337—411 und ebenda 513—586 veröffentlicht worden. Der vorliegende erste Theil enthält die in den Bänden *89*, *98* und *103* veröffentlichten Arbeiten; der zweite Theil wird die im Bd. *106* abgedruckte Abhandlung bringen. Der Abdruck ist textgetreu; die in eckige Klammern [ ] gesetzten Zahlen geben die Seitenzahlen des ursprünglichen Abdruckes in den »Annalen«. Indessen muss bemerkt werden, dass der hier mitgetheilte Abdruck nicht ganz vollständig ist, da auf Wunsch des Herrn Verfassers ein Theil der Abhandlung im Bd. *103*, nämlich S. 1—33 fortgeblieben ist. Derselbe enthält polemische Auseinandersetzungen *Hittorf*'s mit gleichzeitigen Forschern. So lehrreich dieselben als drastische Illustration der Schwierigkeiten sind, mit denen die Auffassungsweise *Hittorf*'s, die offenbar auch den hervorragenden Elektrikern jener Zeit völlig fremdartig erschien und welche inzwischen zu glänzenden Erfolgen geführt hat, zur Zeit ihrer ersten Veröffentlichung zu kämpfen hatte, so glaubt der Herausgeber doch auf den oben erwähnten Wunsch eingehen zu sollen. Denn jener Band der Annalen ist nicht so schwer zugänglich, dass nicht jeder, der dieses lehrreiche Capitel zum intellectuellen Trägheitsgesetz behufs eigener Erbauung studiren will, diesen Theil der *Hittorf*'schen Arbeit leicht erlangen könnte.

Die Bedeutung der hier wieder abgedruckten Arbeiten liegt darin, dass sie den ersten entscheidenden Schritt zur anschaulichen Analyse der Vorgänge bei der elektrolytischen Stromleitung über die fünfzig Jahre vorher von *Grotthuss* angegebenen Vorstellungen hinaus enthalten. In musterhafter Folgerichtigkeit gelangt *Hittorf*, von einfachen, wohlbekannten

Thatsachen ausgehend und jeden weiteren Schritt durch die genauesten und geduldigsten Messungen sichernd, zu Schlüssen über das Wesen der Elektricitätsleitung und die Beschaffenheit der Elektrolyte, welche erst in neuester Zeit in ihrer ganzen Bedeutung erkannt worden sind. Wenn jetzt, wie es den Anschein hat, insbesondere auf Grund der von *S. Arrhenius* angebahnten Ideen, nicht nur die Lösung des hundertjährigen Räthsels der »Berührungselektricität«, sondern auch eine neue Epoche der Chemie, die einer rationellen elektrischen Theorie der chemischen Verwandtschaft (welche von der rein formalen Elektrochemie des grossen Schweden *Berzelius* gänzlich verschieden ist), in unmittelbarer Aussicht steht, so muss betont werden, dass diese Ideen ihre Wurzel in den Arbeiten *Hittorf*'s haben, und dass viele derselben sich bereits mit grösserer oder geringerer Deutlichkeit in denselben ausgesprochen finden.

Diese Arbeiten sind aber nicht nur in gedanklicher, sondern auch in experimenteller Hinsicht classisch zu nennen. Denn sie bilden noch jetzt die Hauptquelle unserer Kenntniss der numerischen Verhältnisse der fraglichen Erscheinungen; trotz einer Reihe verdienstlicher weiterer Arbeiten auf diesem Gebiete sind die Untersuchungen *Hittorf*'s in Bezug auf den Umfang der behandelten Probleme und die Fülle exakter Maassbestimmungen nicht wieder erreicht worden. Ihnen verdanken wir nicht nur die klare Darlegung des Problems, sondern auch die sichersten Methoden zu seiner Lösung, und wenn die benutzten Apparate später auch diese und jene Abänderung erfahren haben mögen, so ist es nur geschehen, um bestimmte, schon von *Hittorf* an die Versuchsform gestellte Bedingungen besser zu erfüllen.

1) *Zu S. 14.* In Bezug auf die von *Hittorf* angewandten chemischen Formeln soll erinnert werden, dass der Verfasser sich der *Gmelin*'schen Aequivalentzahlen O = 8, S = 16, Cu = 31,5, N = 14, H = 1 u. s. w. bedient, welche bei zwei- und vierwerthigen Elementen die Hälfte der gegenwärtig üblichen Atomgewichte betragen, während sie bei unpaarwerthigen mit letzteren übereinstimmen; sie haben in dem gegebenen Falle die Bequemlichkeit, dass sie meist auch elektrochemisch äquivalente Mengen bezeichnen. Die Formeln $\overset{:::}{\mathrm{N}}$, $\ddot{\mathrm{S}}\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}$ etc. sind eine von *Berzelius* eingeführte, jetzt fast völlig verlassene Abkürzung, indem die Anzahl der vorhandenen Sauerstoffäquivalente durch eine gleiche Zahl von Punkten über dem Zeichen des mit Sauerstoff verbundenen oder verbunden gedachten Elementes dargestellt wird.

2) *Zu S. 28.* Äe bedeutet die »wasserfrei gedachte« Essigsäure, $C_4 H_3 O_3$ nach damaliger Schreibweise (nach der gegenwärtigen $C_2 H_4 O_2$ minus $\frac{1}{2} H_2 O$).

3) *Zu S. 30.* Diese über die zuerst erhaltenen Ueberführungszahlen angestellten Betrachtungen zeigen, wie der Verfasser im Anfange seiner Untersuchung noch unter dem Einfluss der damals herrschenden elektrochemischen Theorie von *Berzelius* stand. In der Rechtfertigung S. 53 (vergl. S. 82) wurden sie von ihm zurückgenommen.

4) *Zu S. 36 u. 53.* Die Angaben der zweiten Mittheilung über die gleichzeitige Zersetzung des Wassers S. 3 (vergl. S. 36) und die S. 53 unternommene Berechnung der Grösse dieser Zersetzung wurden in der Rechtfertigung S. 35 u. 36 (vergl. S. 66 u. 67) als unhaltbar nachgewiesen. Denn die kleinen Unterschiede, welche man in den Ueberführungszahlen erhält, je nachdem man das Anion oder Kation desselben Elektrolyten quantitativ bestimmt, auf welchen obige Rechnung basirt, sind gar nicht von der Wasserzersetzung, sondern von den Fehlern der quantitativen Analyse bedingt.

5) *Zu S. 64.* Die Paragraphen 1 bis 5 enthalten die S. 85 erwähnte Polemik und sind fortgeblieben. Die neuen experimentellen Mittheilungen beginnen mit § 6.

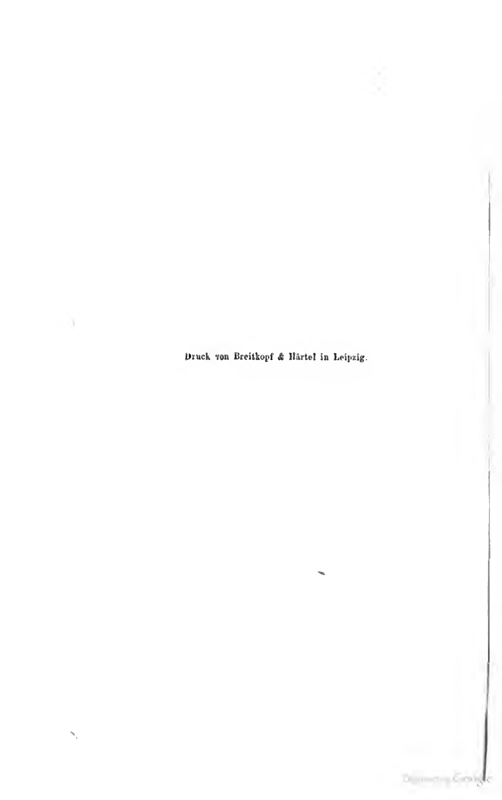
6) *Zu S. 79.* Diese Vermuthung entspricht vollkommen den jetzt bekannten Thatsachen. *Hittorf* ist nicht dazu gelangt, sie zu prüfen.

7) *Zu S. 82.* Auf diese Fragen geht *Hittorf* in seiner späteren Arbeit, § 68 der dritten Mittheilung, näher ein; es sei daher hier auf dieselbe verwiesen.

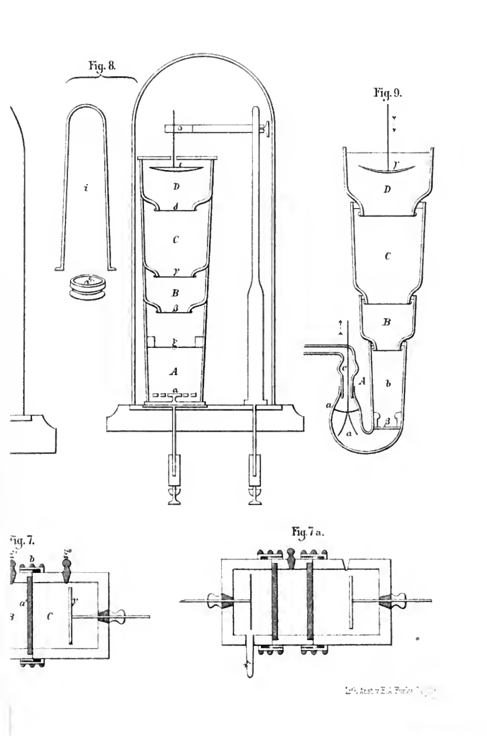
8) *Zu S. 82.* In diesem Satze ist der Ausgangspunkt der von *Arrhenius* aufgestellten Theorie der freien Ionen zu sehen. Ebenso führen die nachfolgenden Darlegungen zu dem unausweichlichen Schluss, dass die freie Elektricität auf der Oberfläche elektrolytischer Leiter nur durch freie Ionen bedingt werden kann. Allerdings hat *Hittorf* sich begnügt, auf die Consequenzen hinzuweisen, und die weitere Verwerthung dieser eminent fruchtbaren Ideen der Entwickelung der Wissenschaft überlassen.

Leipzig, Januar 1891.

W. Ostwald.



Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.



Lith. Anst. v. E. A. Funke

Nr. 12. **I. Kant,** Theorie d. Himmels. (1755.) Herausg. v. H. Ebert. (101 S.) ℳ 1.50.

» 13. **Coulomb,** 4 Abhandlgen über d. Elektricität u. d. Magnetismus. (1785-1786.) Übers. u. herausg. v. W. König. Mit 14 Textf. (88 S.) ℳ 1.80.

» 14. **C. F. Gauss,** D. 4 Beweise d. Zerlegung ganzer algebr. Functionen etc. (1799—1849.) Herausg. v. E. Netto. (81 S.) ℳ 1.50.

d. Vegetation. (1804.)
ler. (96 S.) ℳ 1.80.
er. (113 S.) ℳ 1.80.
ler. (1849.) Übers. u. in
u. E. Blasius. Mit

. C. Ludwig, E. Becher
xtfig. (43 S.) ℳ —.75.
andlungen von Laplace
(1838) und Dirichlet
) ℳ 2.—.
erausg. von E. Lom-

der Jonen während der
1 Taf. Herausg. v

. Benzoesäure
S.) ℳ 1.—

a

röme.

Pa

organischen
Ladenburg

Engelmann.

